

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE NANCY I

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

par

Rémy SEGUIN

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EFFET DE TAILLE
PAR LA DETERMINATION PRECISE DES PARAMETRES CRISTALLINS**

Soutenue le 16 mars 1973, devant la Commission d'Examen

M, G. CHAMPIER

Président

Mle F. MAURICE

MM. Y. ADDA

Examineurs

M. GERL

C. JANOT

T H E S E

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE NANCY I

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

par

Rémy SEGUIN

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EFFET DE TAILLE
PAR LA DETERMINATION PRECISE DES PARAMETRES CRISTALLINS**

Scutenue le 16 mars 1973, devant la Commission d'Examen

M, G. CHAMPIER

Président

Mle F. MAURICE

MM. Y. ADDA

M. GERL

C. JANOT

Examineurs



REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay dans la Section de Recherches de Métallurgie Physique.

Nous exprimons notre respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur G. CHAMPIER pour s'être intéressé à nos travaux et pour avoir bien voulu présider notre jury.

Nous remercions Monsieur le Professeur G. JANOT qui nous fait l'honneur, d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

Nous exprimons particulièrement notre gratitude à Monsieur le Professeur M. GERL pour avoir constamment dirigé nos travaux.

Nous assurons de notre reconnaissance Monsieur Y. ADDA pour nous avoir engagé et guidé dans les recherches qui font l'objet de ce travail.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Mademoiselle F. MAURICE, dont les conseils et les encouragements constants ont contribué à l'accomplissement de cette étude.

Nous remercions Monsieur R. TIXIER de sa bienveillance dans les discussions fructueuses que nous avons eues avec lui.

Nous remercions enfin tous nos collègues du laboratoire, et particulièrement Madame A. ZEMSKOFF, pour leur aide spontanée et précieuse.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555024_0012

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'EFFET DE TAILLE PAR LA DETERMINATION PRECISE DES PARAMETRES CRISTALLINS

	Page
INTRODUCTION	1
Chapitre I : CHOIX DE LA METHODE EXPERIMENTALE	3
A. IMPRECISIONS INHERENTES AUX METHODES DE DIFFRACTION X	3
1 - Longueur d'onde	4
2 - Mesure de l'angle de Bragg	4
3 - Température	4
B. METHODES PRECISES DE DETERMINATION DU PARAMETRE	4
1 - Méthode de Straumanis	4
2 - Diffractomètre à compteur	5
3 - Méthode de Bond	5
4 - Diagrammes de Kossel	6
5 - Méthode différentielle	7
Chapitre II : DISPOSITIF EXPERIMENTAL	11
A. SOURCE DE RAYONS X	11
B. LONGUEUR D'ONDE	11
C. UTILISATION DE L'APPAREILLAGE	12
1 - Diagramme par réflexion	12
2 - Diagramme par transmission	15
a - Porte-film	15
b - Choix du film	16
c - Porte échantillon	16
D. MESURE DES TEMPERATURES	16
1 - Thermocouples	16
2 - Soudures froides	18
3 - Lecture des températures	19
E. PREPARATION DES ECHANTILLONS	19
1 - Qualité du cristal	19
2 - Monocristaux	19

	Page
3 - Polycristaux	20
F. QUALITES DE L'APPAREILLAGE	20
1 - Essais de reproductibilité	22
2 - Coefficient de dilatation linéaire	22
Chapitre III : INTERPRETATION DES DIAGRAMMES	25
A. GEOMETRIE DU DIAGRAMME	25
1 - Projection gnomonique	25
2 - Projection stéréographique	25
B. IDENTIFICATION DES DIAGRAMMES	26
C. DETERMINATION DU PARAMETRE	29
1 - Différentes méthodes utilisant les diagrammes de Kossel	29
2 - Méthode de Tixier et Waché	31
a - Calcul de l'orientation	31
b - Calcul du paramètre	32
c - Causes d'erreurs	35
3 - Méthode de Lonsdale généralisée	42
- Précision de la méthode	43
4 - Critères déterminant le choix des méthodes	46
Chapitre IV : RESULTATS EXPERIMENTAUX	49
A. VARIATION DU PARAMETRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE	49
B. VARIATION DU PARAMETRE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION	53
Chapitre V : APPLICATION A L'EFFET DE TAILLE	59
A. EFFET DE TAILLE	59
B. RESULTATS	60
C. DISCUSSION	61
CONCLUSION	65
BIBLIOGRAPHIE	67

INTRODUCTION

Lorsque des atomes étrangers sont en solution solide dans un métal, les propriétés métallurgiques sont en général modifiées. On peut rendre compte dans de nombreux cas de ces modifications, en introduisant le concept d'effet de taille qui est lié à la différence de rayon atomique du soluté et du solvant, et qui représente la variation du paramètre de la maille cristalline.

Cette connaissance de l'effet de taille permet d'avoir une idée plus complète de la structure électronique des métaux, et le but de ce travail, est l'étude expérimentale de l'effet de taille, c'est-à-dire la détermination des variations de paramètre de la maille cristalline résultant de la dissolution d'une impureté dans un métal.

Or, à cause de la faible solubilité des éléments de transition dans l'aluminium, les mesures réalisées jusqu'alors insuffisamment précises ne permettaient pas de vérifier les valeurs calculées par DEPLANTE et BLANDIN (1965) à partir de la théorie électronique des métaux.

BLETRY (1970) a surmonté cette difficulté en utilisant la technique des trempes ultra rapides mise au point par DUWEZ (1963) et DIXMIER (1967), technique permettant de préparer des solutions solides sursaturées. Ses résultats sont en accord qualitatif, mais non quantitatif avec ceux donnés par DEPLANTE (1963, 1969).

La trempe ultra rapide en provoquant aussi des sursaturations de lacunes est sujette à critique. Il est donc intéressant, d'utiliser une méthode sensible ayant une précision de 2.10^{-5} Å, pour déterminer des variations de paramètre en fonction de faibles concentrations (< 1000 ppm), et les comparer à celles des solutions sursaturées. En particulier dans le cas de l'aluminium-vanadium, où la différence entre la valeur théorique et la valeur expérimentale est la plus grande. Nous verrons que nos résultats sont en bon accord avec ceux de BLETRY.

Pour déterminer les faibles variations de paramètre, les méthodes couramment utilisées, sont basées sur les propriétés de diffraction des rayons X en faisceau parallèle ou divergent.

Parmi ces méthodes, nous avons choisi, une de celles donnant les mesures les plus précises : les diagrammes de diffraction en faisceau X divergent.

Dans un premier temps nous avons, pour expérimenter l'appareillage utilisé une méthode de mesure ne requérant pas de données géométriques particulières, mais conduisant à une précision insuffisante pour notre étude. Nous avons alors développé une autre méthode basée sur la variation du paramètre avec la température. Cette méthode est valable pour des matériaux ayant un fort coefficient de dilatation linéaire. Nous avons ainsi obtenu des valeurs de paramètre avec une précision de 2.10^{-5} Å. Cette précision correspond à des variations de concentration allant jusqu'à 50 ppm, ou équivaut pour l'aluminium à une variation de température de $0,1^{\circ}\text{C}$.

Chapitre I

CHOIX DE LA METHODE EXPERIMENTALE

Parmi les techniques de mesure absolue de paramètre, utilisant la diffraction de rayons X, le choix peut être fait entre différentes méthodes, suivant la précision exigée, les conditions expérimentales et la nature de l'échantillon qui peut être un cristal unique, ou un ensemble de très petits cristaux. Ces différentes méthodes ont déjà été comparées dans un précédent travail (SEGUIN, 1971). Aussi nous ne citerons que les plus précises et nous décrirons uniquement celle des diagrammes de Kossel dont nous nous sommes servis pour déterminer le paramètre de nos échantillons.

A. IMPRECISIONS INHERENTES AUX METHODES DE DIFFRACTION X

Pour avoir diffraction de rayons X, la relation de Bragg :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \Theta \text{ doit être satisfaite}$$

λ , est la longueur d'onde des rayons X incidents

Θ , l'angle du faisceau de rayons X incident avec les plans réflecteurs

n , un entier non nul appelé ordre de réflexion

d_{hkl} , la distance interréticulaire des plans d'indices de Miller (h, k, l) qui dans les cristaux cubiques est donnée par :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

En définitive, le paramètre a de la maille cristalline est déterminé par la relation :

$$a = \frac{\lambda}{\sin \Theta} \frac{n}{2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

et comme :

$$\frac{d a}{a} = \frac{d \lambda}{\lambda} - \frac{d (\sin \Theta)}{\sin \Theta}$$

on a :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} + \Delta \Theta \cotg \Theta$$

On voit que la précision de la mesure de a est liée à celle de λ et à celle de Θ .

Dans toutes les techniques utilisant la diffraction de rayons X, on mesure des distances reliées analytiquement à la valeur de Θ .

1. Précision sur la longueur d'onde

La plupart des longueurs d'onde ne sont connues qu'à 1/50 000 près. Cependant, quelques unes utilisées fréquemment pour la mesure du paramètre ont été déterminées avec plus de précision.

Dans les tables récentes (BEARDEN, 1964, 1967), la longueur d'onde du $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ est estimée à 1/500 000 près soit $\pm 0,0002\%$ ce qui donne :

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{2 \cdot 10^{-6}}{1,5} \approx 1,3 \cdot 10^{-6}$$

Le paramètre ne peut être déterminé avec une exactitude plus grande que celle obtenue sur la mesure de la longueur d'onde.

2. Précision sur la mesure de l'angle de Bragg Θ

La précision de la mesure du paramètre est aussi liée à celle de la mesure de Θ par le facteur $\cotg \Theta$.

Plusieurs méthodes, donnant une précision variant de $0,01^\circ$ à $0,001^\circ$ sur l'angle Θ ont été développées. Il va sans dire que les méthodes pouvant donner une précision voisine de $0,001^\circ$ sur Θ demandent une grande finesse expérimentale et un équipement de construction rigoureuse. Une précision de $0,001^\circ$ sur Θ donne une précision relative sur le paramètre de l'ordre de $5 \cdot 10^{-5}$.

Une précision équivalente est obtenue avec les diagrammes de Kossel sans nécessiter de précautions particulières autres que la régulation de température.

3. Précision sur la température

Suivant la valeur du coefficient de dilatation linéaire du matériau, une variation de température de $0,1^\circ\text{C}$ affecte la 5^e ou la 6^e décimale de la valeur du paramètre. Pour toutes les mesures précises, il convient donc de stabiliser la température de l'échantillon.

B. METHODES PRECISES DE DETERMINATION DU PARAMETRE

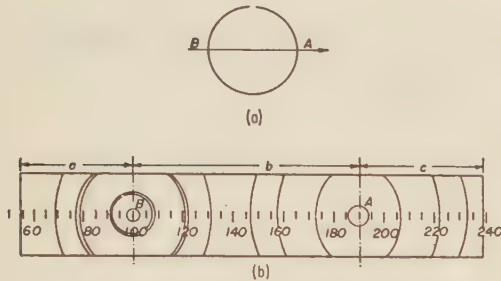
Dans le cas d'échantillons de poudres, on utilise, soit une méthode Debye-Scherrer, soit un diffractomètre.

1. Méthode de STRAUMANIS (1948, 1959, 1960)

Cette méthode nécessite l'utilisation d'une chambre Debye-Scherrer de précision, dans laquelle, on réduit les erreurs d'excentricité en centrant rigoureusement l'échantillon de poudre à l'aide d'un microscope. Les corrections d'absorption sont supprimées par l'utilisation d'un échantillon de faible diamètre ($< 0,2 \text{ mm}$).

De plus, on élimine les erreurs dues à la contraction du film en adoptant une position asymétrique de celui-ci dans la chambre (Fig. 1). Cela permet d'enregistrer les raies aux petits et grands angles et par suite de mesurer l'écart des lignes avec une précision d'environ $0,01 \text{ mm}$ sur le film.

STRAUMANIS (1949) a ainsi déterminé le paramètre de l'aluminium à 25°C en utilisant la raie du $\text{Cu}_{K\alpha 1} = 1.54051 \text{ \AA}$.
 $a_{\text{Al}} = 4.04963 \text{ \AA}$ avec un écart maximum à la valeur moyenne de $\pm 3.10^{-5} \text{ \AA}$.



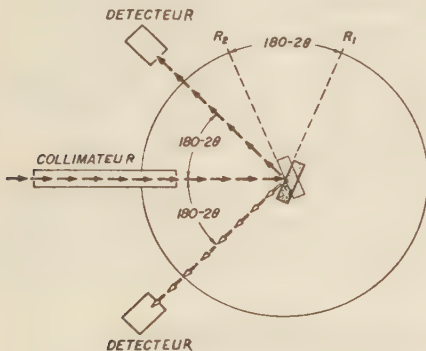
- Figure 1 -

- a) film monté asymétriquement dans la chambre,
- b) film à plat sur l'instrument de mesure.

2. Diffractomètre à compteur

Par rapport au film, le diffractomètre (Fig. 2) enregistre le profil des raies avec une plus grande précision. Par contre, il exige la connaissance du zéro de l'appareil. WILSON (1950), a développé une méthode de correction des erreurs systématiques dues à l'échantillon et à la géométrie de l'appareil.

Par cette méthode, SMAKULA et KALNAJS (1955) ont déterminé le paramètre de quelques métaux et composés. Ils concluent qu'avec un diffractomètre à compteur, la précision sur le paramètre peut être obtenue à $\pm 2.10^{-5} \text{ \AA}$ près.



- Figure 2 -

Schéma d'un diffractomètre à compteur.

Pour les monocristaux, on dispose de deux méthodes : le diffractomètre symétrique et les diagrammes en faisceau X divergent.

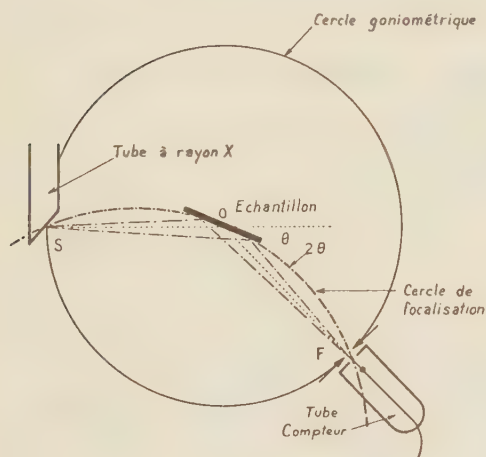
3. Méthode de BOND (1960)(Fig. 3)

Dans cette méthode, le cristal est placé au centre d'un diffractomètre, sur un cercle gradué dont la position angulaire peut être lue à la seconde d'arc près. On mesure l'écart entre 2 positions symétriques du cristal, en repérant les pics du profil de diffraction. On élimine ainsi les erreurs de zéro et d'excentricité. Toutefois les erreurs géométriques, dues à l'inclinaison de l'échantillon et du faisceau, demeurent et ont été discutées par GRUBER et BLACK (1970), et par WALDER et BURKE (1971).

Il est bien évident que cette technique nécessite un appareillage particulièrement soigné.

Avec un cristal parfait de silicium de zone fondue, BOND a mesuré à la température de 25°C réglée à $\pm 0,1^\circ\text{C}$ (cette variation de température permet dans le cas de silicium, d'obtenir sur la valeur du paramètre une précision relative de 1.10^{-6}), une valeur du paramètre :

$$a_{\text{Si}} = 5.430736 \text{ \AA} \pm 1,4.10^{-5} \text{ \AA} \text{ en utilisant la raie du } \text{Cu}_{K\alpha 1} = 1.540501 \text{ \AA}.$$



- Figure 3 -

Méthode de BOND, diffractomètre symétrique.

4. Diagrammes de Kossel

Dans les diagrammes de Kossel (Fig. 4), la source de rayons X provient de la focalisation d'un faisceau d'électrons, à la surface d'un échantillon (diagrammes de Kossel) ou dans une anticathode mince (pseudo-diagrammes de Kossel). L'interaction d'un faisceau de rayons X divergent avec le réseau d'un monocristal, conduit à des effets de diffraction pouvant être enregistrés sur une plaque photographique placée, soit au-dessus de l'échantillon (diagramme par réflexion), soit au-dessous, s'il est suffisamment mince (diagramme par transmission).

Lorsqu'une famille de plans ($h k l$) se trouve dans les conditions définies par la loi de Bragg avec un rayon incident SP , on observe : une perte d'intensité dans la direction du rayon incident, et une augmentation d'intensité dans la direction du rayon réfléchi.

Les cônes d'axes normaux aux plans réflecteurs, de demi-angle au sommet $\alpha = \frac{\pi}{2} - \theta$ sont les lieux géométriques des droites correspondant à des défauts ou des excès d'intensité.

Les intersections des cônes avec le plan du film, sont des coniques de déficience ou d'excès se détachant du fond continu.

Nous verrons que l'étude de ces diagrammes permet de déterminer des valeurs de paramètres cristallins avec une précision égale à celle des autres méthodes, mais par une technique ne nécessitant pas de précautions exceptionnelles.

Pour comparer ces différentes méthodes, nous donnons dans le tableau I, à titre indicatif, les valeurs les plus précises obtenues sur l'aluminium.

Tableau I
Récapitulatif des résultats les plus précis sur des déterminations
du paramètre de l'aluminium.

Auteur	Méthode	Echt. pureté	λ utilisée Å	T °C	a Å	Δa Å
STRAUMANIS 1936	Poudre dans chambre D.S. film asymétrique	Al 99,998%	1.54051	25	4.04963	$\pm 3.10^{-5}$
HUME ROTHERY 1948	Echantillon poudre D.S.	Al 99,996%		25	4.04958	$\pm 5.10^{-5}$
SMAKULA KALNAJS 1955	Echt. poudre, diffractomètre asymétrique	Al 99,998%	1.54051	25 $\pm$ 0,05	4.04960	$\pm 2.10^{-5}$
FIGGINS 1956	Chambre Debye Scherrer échantillon fil	Al 99,99%	1.54051	25	4.04963	$\pm 2.10^{-5}$ estimée
COOPER 1962	Monocristal diffractomètre symétrique	Al 99,9997%	1.53739 kX	24,8	4.04959	$\pm 1,5.10^{-5}$ déviat standard
Présent travail 1972	Diagrammes de Kossel	Al 0,4 ppm	1.540562 1.54051	25 $\pm$ 0,1	4.04966 4.04952	$\pm 2.10^{-5}$ calculée

Le paramètre dépend du choix de la valeur de la longueur d'onde utilisée.

- d'après SAGEL (1959)

$\lambda_{\text{Cu}_{K\alpha 1}} = 1,5374 \text{ k X}$ qui multiplié par le facteur 1,00202 donne :
 $1,54050 \pm 5.10^{-6} \text{ Å}.$

- On trouve sensiblement la même valeur dans les "International Tables for X Ray Crystallography" qui donnent d'après CAUCHOIS et HULUBEI (1947)

$$\lambda_{\text{Cu}_{K\alpha 1}} = 1,54051 \text{ Å}$$

- d'après BEARDEN (1967)

$$\lambda_{\text{Cu}_{K\alpha 1}} = 1,540562 \text{ Å} \pm 2.10^{-6} \text{ Å}$$

La valeur absolue du paramètre peut varier jusqu'à 0,003% suivant celle de la longueur d'onde.

Dans la détermination du paramètre, il est donc nécessaire de préciser aussi bien la valeur de la longueur d'onde utilisée, que la température de l'échantillon au moment de la mesure.

Chapitre II

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Nous allons exposer les principes d'utilisation de la méthode des diagrammes de Kossel décrite précédemment, pour mesurer des variations de paramètre dans l'aluminium.

A. SOURCE DE RAYONS X

La définition des lignes de Kossel est liée à la finesse de la source de rayons X. Une source de rayons X de très faible diamètre, permet d'observer avec suffisamment de contraste, les lignes d'extinction ou de réflexion d'un cristal parfait, puisque l'angle sous lequel la source X est vue d'un point du film est de quelques secondes. CASTAING (1952) a montré que le microanalyseur à sonde électronique est particulièrement bien adapté à l'obtention de diagrammes de Kossel. En effet dans le microanalyseur, on focalise les électrons à la surface de l'échantillon formant ainsi une source de rayons X de 1 micron de diamètre environ. L'échantillon peut être observé à l'aide d'un microscope à miroirs avec un grandissement voisin de 400, ce qui permet de localiser le point d'impact des électrons. Il est également possible d'analyser cette émission X au moyen d'un spectromètre, afin de vérifier par exemple : l'homogénéité de l'échantillon, ou bien de mesurer sa concentration en éléments dissous. Il est intéressant de noter que l'on peut ainsi associer en un même point, analyse chimique et cristallographique.

B. LONGUEUR D'ONDE

La possibilité de formation d'un diagramme de Kossel dépend de la nature de la cible. En effet, considérons la loi de Bragg pour une réflexion du 1er ordre, $\lambda = 2 d \sin \theta$. Pour que la loi de Bragg soit satisfaite, λ doit être au plus égal à $2 d$, ce qui n'est possible que pour les éléments lourds, puisque pour les éléments légers jusqu'au silicium, $\lambda > 2 d$ des plans compacts.

$$\lambda_{\text{Si}_{K\alpha 1}} = 7,11 \text{ \AA} > 2 d_{\text{max}} (111) = 6,28 \text{ \AA}$$

Dans le cas de l'aluminium :

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{Al}_{K\alpha 1}} &= 8,3382 \text{ \AA} \\ a_{\text{Al}} &= 4,0494 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$$d(111) = \frac{a}{\sqrt{3}} = 2,3377 \text{ \AA}$$

$$2d = 4,6754 \text{ \AA} < 8,3382 \text{ \AA}$$

Il faut alors réaliser un pseudo-diagramme de Kossel en utilisant une anticathode dont, si on veut obtenir un contraste suffisant, la raie d'émission soit peu absorbée dans l'échantillon. L'épaisseur de l'anticathode doit être telle, que tous les électrons restent dans la cible et que l'absorption du rayonnement X émis y soit négligeable.

Le taux d'excitation doit être au moins égal à 3 pour avoir un rendement X suffisant :

$$\frac{E_0}{E_K} \geq 3 \quad \text{où } E_0 \text{ est l'énergie du faisceau d'électrons incidents}$$

$$\text{et } E_K \text{ l'énergie du niveau à exciter.}$$

Pour ces diverses raisons, nous avons choisi d'opérer à 30 keV avec une anticathode de cuivre d'une épaisseur d'environ 1 micron.

$$\lambda_{Cu_{K\alpha 1}} = 1,540562 \text{ \AA} \quad (\text{valeur de BEARDEN, 1967})$$

$$E_K = 8,98 \text{ keV}$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Cu_{K\alpha 1}}^{Al} = 49,6 \text{ cm}^2/\text{g}$$

C. UTILISATION DE L'APPAREILLAGE

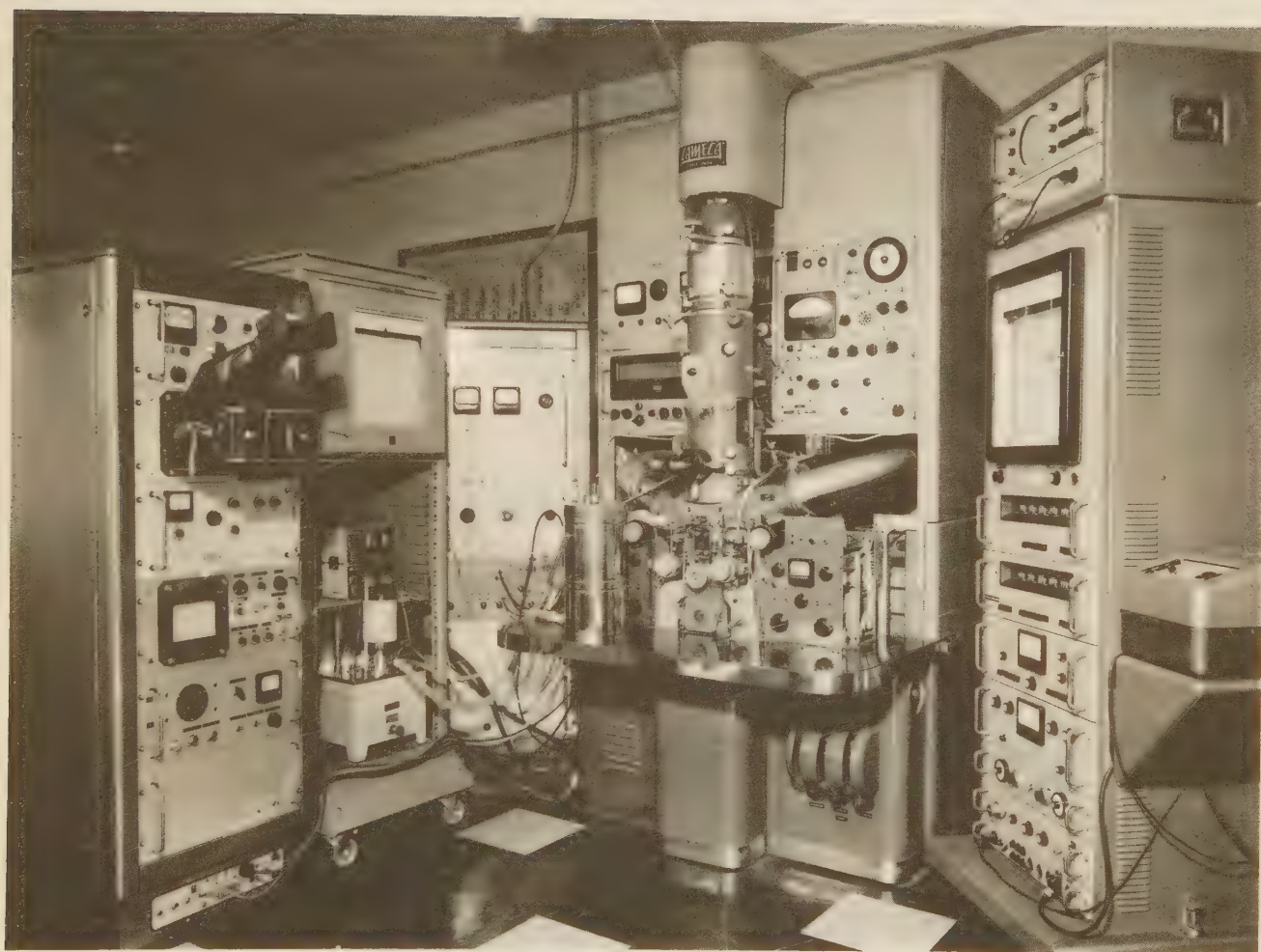
Nous avons à notre disposition pour cette étude, un microanalyseur à sonde électronique MS 85 CAMECA (Fig. 5), et nous avons comparé deux méthodes d'obtention de diagrammes de Kossel, l'une par réflexion, l'autre par transmission.

1. Diagrammes par réflexion (Fig. 6)

La faible distance (quelques mm) entre l'échantillon et les pièces polaires de l'objectif, ne laisse pas de grandes possibilités d'obtenir des diagrammes de Kossel par réflexion. Néanmoins, cette possibilité existe et nous avons imaginé d'éloigner l'échantillon du plan de mise au point optique. Dans ce cas, l'échantillon n'étant plus visible avec le microscope à miroirs, le réglage de la focalisation ne peut plus être vérifié optiquement. Mais nous pouvons observer sur l'écran d'un oscilloscope, une image obtenue par balayage électronique, en prenant comme signal de modulation la variation du courant absorbé par l'échantillon. La mise au point de cette image se fait en agissant sur l'alimentation de la lentille objectif, et correspond à la focalisation exacte de la sonde sur l'échantillon.

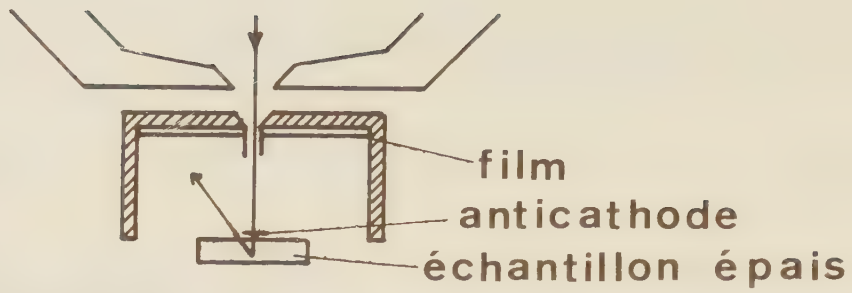
Cependant, si la distance entre l'échantillon et le plan de mise au point optique dépasse quelques centimètres, la sonde ne peut plus être focalisée. D'autre part le film placé au-dessus de l'échantillon ne peut être éloigné à cause des pièces polaires de l'objectif et doit être percé pour laisser passer le faisceau d'électrons. Pour ces raisons on ne peut avoir de forts grossissements.

MICROANALYSEUR A SONDE ELECTRONIQUE

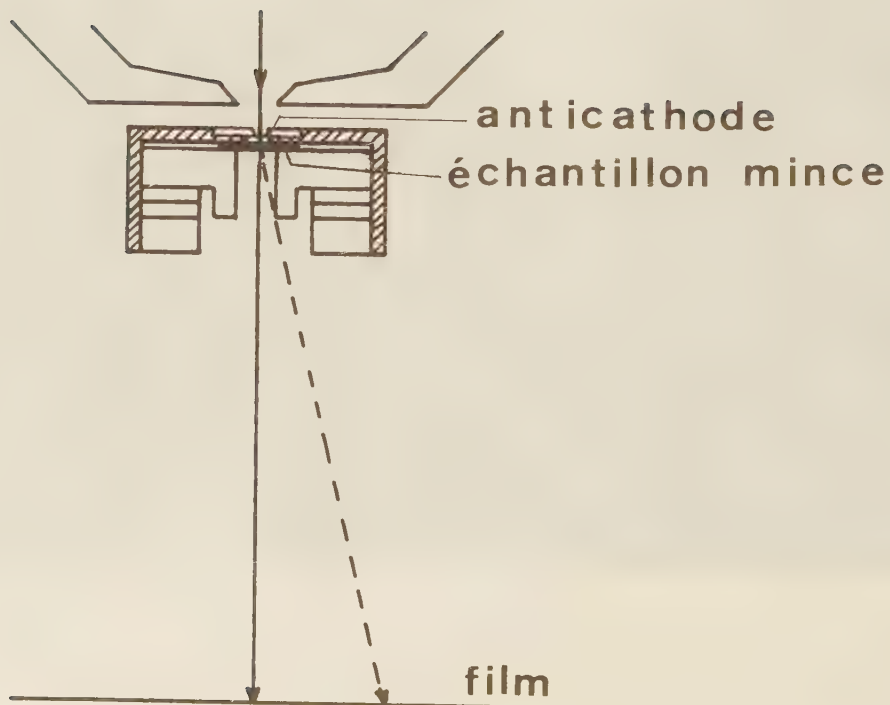


- Figure 5 -

Vue d'ensemble



- Figure 6 -
Montage par réflexion



- Figure 7 -
Montage par transmission

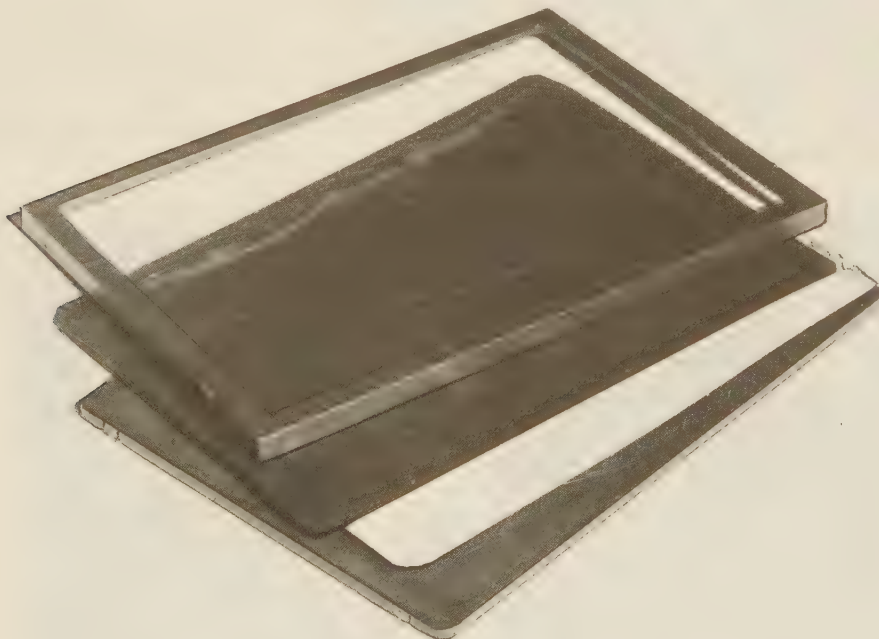
Nous attendons de bien meilleurs résultats de la caméra Kossel mise au point en commun avec Philibert^(*) et Tixier^(**) et utilisable sur le modèle de microanalyseur MS 46 CAMECA. Dans cette caméra, le porte-échantillon pour diagramme par réflexion est incliné sur l'axe optique, ce qui permet de placer le film en dehors du faisceau d'électrons et à l'extérieur du compartiment sous vide de l'appareil.

2. Diagrammes par transmission (Fig. 7)

Cette méthode s'est révélée plus facile à mettre en oeuvre rapidement sans modifier la géométrie de l'appareil. Nous avons simplement retiré l'écran fluorescent de réglage du faisceau en long foyer, pour avoir accès aux faces de référence servant de fixation au porte-cassettes prévu par Castaing. Deux porte-glissières fixés sur ces faces de référence permettent le choix des niveaux où se place le porte-film introduit dans le corps de l'appareil. Si le film est placé près de l'échantillon, on obtient un grand champ, mais peu de précision sur les mesures. Par contre si le film est loin de l'échantillon, on définira mieux les détails d'une petite zone du diagramme.

a), Porte-film

Le porte-film (Fig. 8) se compose d'une plaque rigide 9 x 12 cm en acier inoxydable, successivement : usinée avec précision, stabilisée par un traitement thermique, rectifiée, bronzée pour éviter les reflets. Sur cette plaque, un verrouillage à billes maintient un cadre serrant le film recouvert d'une mince feuille de plastique noir.



- Figure 8 -
Porte-film

* CNRS Meudon-Bellevue

** IRSID Saint-Germain-en-Laye

b), Choix du film

Les rayons X impressionnent toutes les émulsions photographiques. Mais la couche sensible d'une plaque ordinaire absorbe une faible fraction du faisceau de rayons X, surtout pour les courtes longueurs d'onde utilisées en cristallographie. Nous avons pour cette raison, éliminé les films ordinaires pour photographie de trait, insuffisamment sensibles. Par ailleurs, les films très sensibles aux rayons X ont des émulsions à gros grains. Après de nombreux essais, notre choix s'est porté sur le film KODAK type M ayant pour caractéristiques, une bonne finesse de grain et un contraste élevé. Ce film nécessite des temps de pose assez longs (2 heures pour une distance de 28 cm entre le film et l'échantillon).

c), Porte-échantillon

Le porte-échantillon (Fig. 9) doit permettre d'introduire l'échantillon sans le déformer, d'assurer une température constante au cours de l'expérience, de connaître cette température avec précision. Aussi avons-nous été amenés à réaliser un porte-échantillon à circulation d'eau. Il est relié au mouvement objet de l'appareil par une entretoise en plexiglass assurant l'isolement électrique et thermique. Un évidement à la partie supérieure permet de loger l'anticathode de cuivre d'environ 1 micron d'épaisseur. Une pastille percée d'un trou conique de 0,3 mm de diamètre maintient cette feuille de cuivre et facilite le centrage de l'échantillon sur l'axe optique de la microsonde. A l'intérieur de ce porte-échantillon (Fig. 10) en forme de cuvette, on place successivement : la lame d'aluminium d'environ 150 microns d'épaisseur, une rondelle épaisse parfaitement polie rigoureusement centrée à l'aide d'un bossage coulissant dans une rainure, des cales d'épaisseur et enfin une rondelle filetée pour maintenir l'ensemble.

Pour assurer la régulation de la température du porte-échantillon, de l'eau provenant d'une enceinte thermostatée stabilisant la température à $\pm 0,01^\circ\text{C}$ (Fig. 11), circule autour de la cuvette avec un débit de l'ordre de 15 l/mn. L'arrivée et le départ de l'eau se font par des soufflets métalliques de liaison permettant un déplacement relativement important du porte-échantillon.

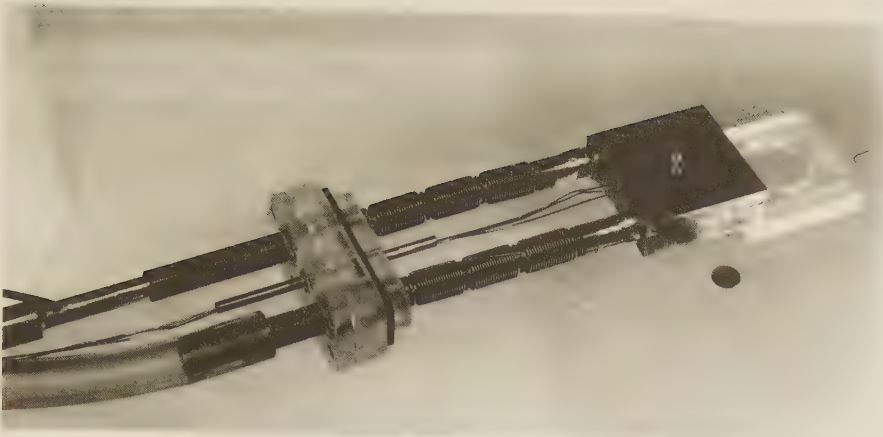
On mesure le courant absorbé par l'échantillon en reliant l'ensemble, préalablement isolé de la masse, à un nanoampèremètre. Ceci nous permet, en surveillant l'intensité du courant, de remédier à un déplacement éventuel de la source, et de conserver les conditions optimales de réglage pendant l'exposition. Nous avons pu ainsi abaisser le temps de pose initial de 2 heures à 45 minutes, avec la certitude d'obtenir un cliché convenablement exposé.

Des thermocouples étalonnés donnent la température en différents endroits dans le porte-échantillon.

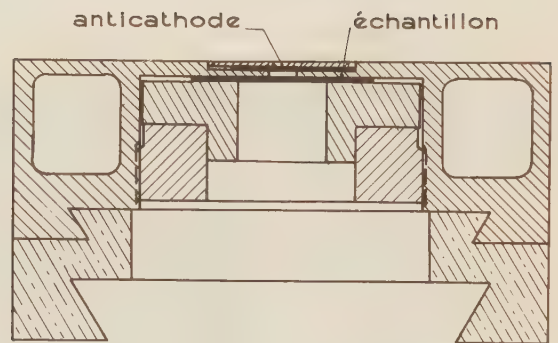
D. MESURE DES TEMPERATURES

1. Thermocouples

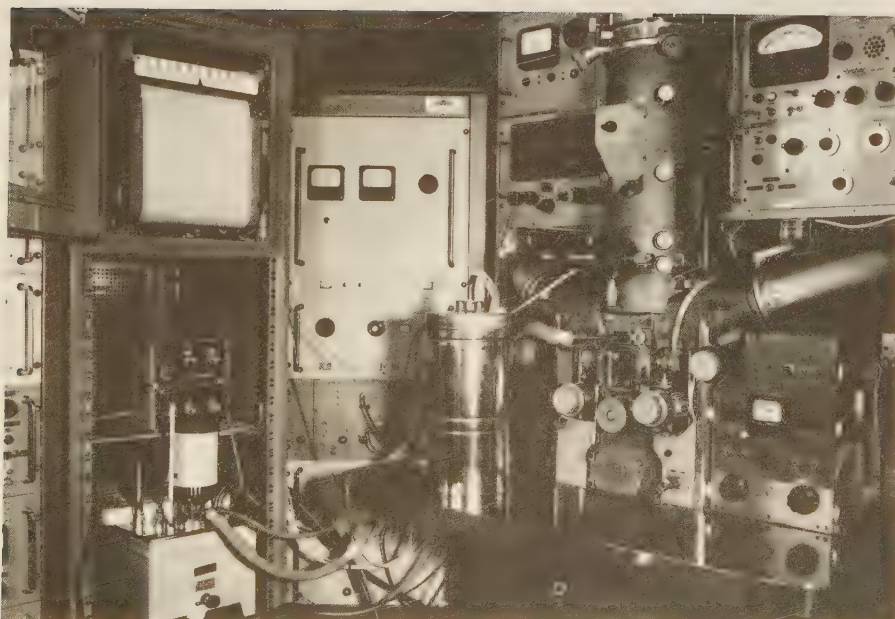
Nous utilisons pour la mesure des températures, des thermocouples chromel-alumel, qui se caractérisent par une très grande stabilité de fonctionnement. La sensibilité est en moyenne de $41 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ et la loi est pratiquement linéaire. Le fer-constantan est un peu plus sensible ($52 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$) mais le constantan est moins stable, et les propriétés mécaniques du couple sont moins favorables.



- Figure 9 - Vue d'ensemble



- Figure 10 - Schéma



- Figure 11 - Enceinte thermostatée et enregistreur

- Etant donné leur faible diamètre (0,5 mm) et l'état divisé du matériau réfractaire, les thermocoax sont souples et peuvent sans inconvénient être courbés avec un rayon égal seulement à 2 fois leur diamètre. Le couple étant gainé n'est pas sensible au vieillissement. De plus leur faible diamètre leur confère une inertie thermique négligeable.

2. Soudures froides

Pour éviter les perturbations dues aux jonctions des fiches avec les câbles de compensation, nous avons soudé directement les sorties des thermocouples aux fils de liaison en cuivre, ce qui constitue les soudures froides. Celles-ci sont plongées dans un tube contenant de l'éthylèneglycol (point de fusion -17°C) (Fig. 12). De l'eau distillée est enfermée dans l'enceinte à double paroi du tube et l'ensemble est placé dans un vase Dewar rempli de glace fondante. En prenant soin de remuer de temps en temps le mélange glace-eau pour éviter tout gradient de température, nous obtenons 0°C au niveau du point triple de l'eau. Pour être assuré de la température au niveau des jonctions, un thermocouple est placé dans le vase Dewar et un autre au niveau des jonctions.



- Figure 12 -

Point triple, soudures froides

3. Lecture des températures

Les fils de cuivre sont connectés à un millivoltmètre enregistreur à 6 voies, 5 sensibilités et décalage d'origine. Avec une étendue de mesure de 1 mV sur toute l'échelle, une division du papier correspond à 0,25°C. La largeur de la division étant de 2,5 mm, on apprécie facilement une variation de 0,1°C. Au cours de l'expérience, les trois couples introduits dans le porte-échantillon et le quatrième placé dans l'eau indiquent exactement la même température. On est ainsi assuré, que la température de l'échantillon ne varie pas plus de 0,1°C pendant toute la durée de l'expérience. De plus, les gradients de température ne sont certainement pas supérieurs à 0,05°C dans le bloc porte-échantillon.

E. PREPARATION DES ECHANTILLONS

1. Qualité du cristal

Le contraste des lignes dépend en grande partie de l'absorption du rayonnement X dans le cristal et du degré de perfection cristalline de l'échantillon.

La taille optimale de l'échantillon est déterminée par la loi d'absorption des rayons X : $I = I_0 \exp(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho x)$ où I = intensité transmise ; I_0 = intensité initiale ; $\frac{\mu}{\rho}$ = coefficient d'absorption massique ; ρ = densité du cristal ; x = épaisseur du cristal.

Il faut que l'échantillon soit assez épais pour permettre un bon contraste, mais pas trop épais pour que le rayonnement non diffracté ne soit pas complètement absorbé.

Ainsi HANNEMAN (1962) propose une épaisseur de lame, $x = 5/\mu$, alors que d'après YAKOWITZ (1966) il faut choisir : $1,5 \leq \mu x \leq 2,5$ comme épaisseur optimale. Pour l'aluminium : $(\frac{\mu}{\rho})_{\text{Cu}}^{\text{Al}} = 49,6 \text{ cm}^2/\text{g}$ d'où $\mu = 2,7 \times 50 \simeq 135$. Ce qui donne :

$110 \mu < x < 185 \mu$, alors que pour HANNEMAN, $x \simeq 370 \mu$. D'après une étude systématique, les lignes apparaissent seulement, pour l'aluminium vers 370 μ et le contraste est satisfaisant vers 150 μ . Nous avons donc choisi le critère de YAKOWITZ pour déterminer les dimensions de nos échantillons.

Un soin tout particulier doit être apporté à la préparation des échantillons, de manière à obtenir des lames monocristallines épaisses d'environ 150 microns.

2. Monocristaux.

Une première méthode consiste à abraser des monocristaux préalablement découpés à la scie à fil, jusqu'à une épaisseur de 300 microns. On effectue ensuite un polissage mécanique au diamant jusqu'à 200 microns environ, puis un recuit à 600°C pendant plusieurs jours. Une attaque chimique fait disparaître finalement la couche écrouie. L'avantage de cette méthode réside dans la possibilité d'orienter le monocristal en cours d'abrasion, en utilisant la méthode de Laue. Par contre, cette méthode est relativement longue et les lignes de Kossel obtenues ne sont pas très fines, ce qui indique que le monocristal est un peu déformé. En effet, de la perfection du réseau dépend la finesse des lignes. Par exemple, des lignes dédoublées indiquent la présence de sous-joints, des lignes floues révèlent l'existence d'une distorsion continue du réseau.

Nous réservons cette méthode aux diagrammes par réflexion où l'on peut utiliser des échantillons épais, donc moins fragiles que des lames de 150 microns recuites.

3. Polycristaux

La seconde possibilité consiste à faire grossir les grains de feuilles polycristallines, par écrouissage critique et recristallisation. Nous avons utilisé une méthode dérivée de celle employée par G'SELL (1971) pour la préparation de monocristaux d'aluminium à concentration de défauts aussi faible que possible. Les tôles de 0,5 mm d'épaisseur sont laminées jusqu'à une épaisseur de 200 microns. Un décapage chimique avant et après laminage évite les inclusions d'impuretés. Pour faire disparaître les tensions internes, les feuilles subissent un recuit vers 600°C pendant plusieurs heures. Après attaque dans un bain de brillantage, l'écrouissage critique de 4% est réalisé sur une petite machine de traction (Fig. 13) commandée par une butée micrométrique dont la lecture se fait à 0,01 mm près. Les échantillons sont ensuite, découpés à la pince coupante, mis dans un bloc d'aluminium (Fig. 14), recuits 3 jours à 600°C avec montée en température et refroidissement lents dus à l'inertie thermique du four, du tube à vide et du bloc d'aluminium. L'épaisseur des lames est ensuite réduite à 150 microns dans le bain de brillantage, ce qui élimine la couche d'oxyde.

Tous les traitements thermiques sont faits sous un vide d'environ 1.10^{-6} Torr. Le bain de brillantage a la composition suivante :

$H_3 PO_4$	70%
$H_2 SO_4$	25%
$H NO_3$	5%

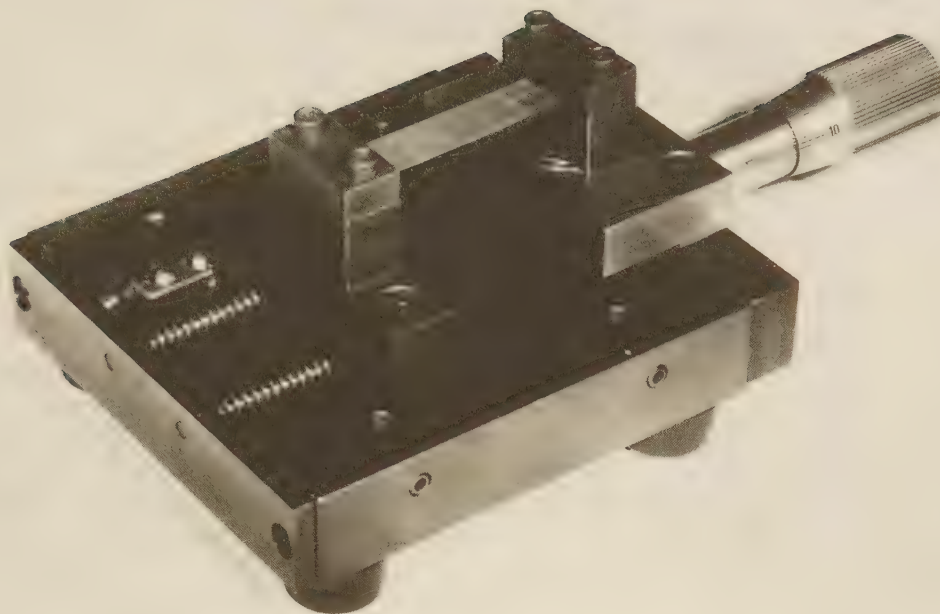
Il est utilisé à chaud, mais à une température variant suivant la pureté des échantillons. Par exemple : Al pur 120°C, Al-V 0,2% 110°C, Al-Cu 0,01% 65°C, Al-Cu 0,1% < 60°C. Le bain doit être neuf afin d'éviter l'évaporation de l'acide nitrique.

Le bloc d'aluminium servant au recuit, outre son inertie thermique évite les déformations de l'échantillon, par la planéité de sa sole. En effet celui-ci ne doit subir aucune contrainte mécanique. Le fait d'avoir plusieurs grains, nous permet de manipuler l'échantillon sans l'endommager. Les déformations qui peuvent se produire au contact des pinces brucelles restent localisées dans les grains périphériques et laissent intacts les grains situés au centre de la lame.

Nous avons obtenu des lignes plus fines sur ces gros grains que sur les monocristaux.

F. QUALITES DE L'APPAREILLAGE

Pour éprouver les qualités de l'appareillage (en particulier la régulation de température), deux sortes d'expériences ont été réalisées sur des échantillons d'aluminium Johnson Matthey de pureté 99,999% : des essais de reproductibilité et des mesures du coefficient de dilatation linéaire.



- Figure 13 -
Machine de traction



- Figure 14 -
Bloc d'aluminium pour recuit

1. Les essais de reproductibilité des mesures ont été effectués à une température de 20,7°C, à plusieurs jours d'intervalle, sur le même échantillon, pour éviter une modification de la valeur du paramètre provenant de l'hétérogénéité chimique possible des spécimens.

Nous pouvons constater sur le tableau II, que les mesures nécessaires à la détermination du paramètre sont reproductibles et n'entraînent pas une variation de paramètre supérieure à $\pm 2.10^{-5}$ Å, ce qui est satisfaisant.

Tableau II

N°	Distances mesurées en mm					a Å
	P ₁ T	P ₂ T	P ₃ T	P ₄ T	P ₅ P ₆	
75-51	125	58,5	78,9	76,7	99,2	4.049166
75-52	125	58,5	78,8	76,8	99,1	4.049147
75-53	125	58,5	78,8	76,8	99,1	4.049147
75-54	125	58,5	78,8	76,8	99	4.049125

2. Afin de connaître le coefficient de dilatation linéaire de l'aluminium, des valeurs du paramètre ont été déterminées à différentes températures, sur un même échantillon, et les résultats sont consignés dans le tableau III.

Tableau III

N°	T°C	Distances mesurées en mm					a calculé Å
		P ₁ T (220)(202)	P ₂ T (331)(313)	P ₃ T (040)($\bar{2}$ 22)	P ₄ T (004)($\bar{2}$ 22)	P ₅ P ₆ (042)(1 $\bar{1}$ 3) (042)(1 $\bar{1}$ 3)	
75*	20,7	125	58,5	78,8	76,8	99,1	4.049146
74*	29,5	125,2	58	78,5	76,5	102,2	4.049782
73*	39,7	125,4	57,5	78,4	76,4	104,9	4.050353
76**	47,2	125,5	56,9	78	76	109,8	4.051455

*valeurs moyennes sur 4 clichés

**valeurs moyennes sur 2 clichés

La courbe $a = f(T^{\circ}C)$ (Fig. 15) montre l'évolution de la valeur du paramètre en fonction de la température. Le coefficient de dilatation linéaire α est calculé en utilisant la relation :

$$\alpha = \frac{\Delta a}{a \Delta t}$$

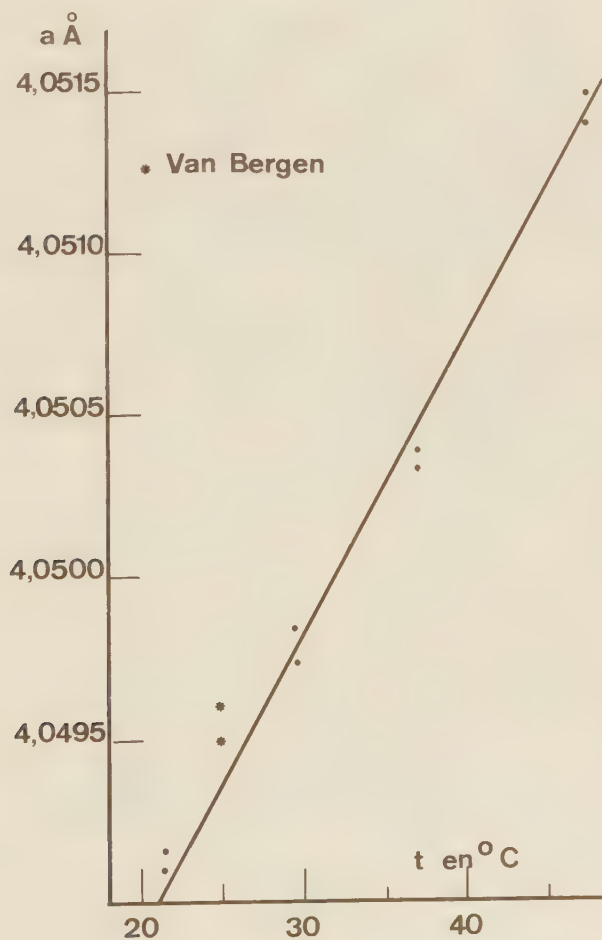
- Δa est la variation de paramètre pour la différence de température Δt ,
- a la valeur du paramètre à 0°C.

Dans le tableau IV on compare le coefficient de dilatation linéaire $\alpha = 0,232 \cdot 10^{-4}$ avec les valeurs données par différents auteurs.

Tableau IV

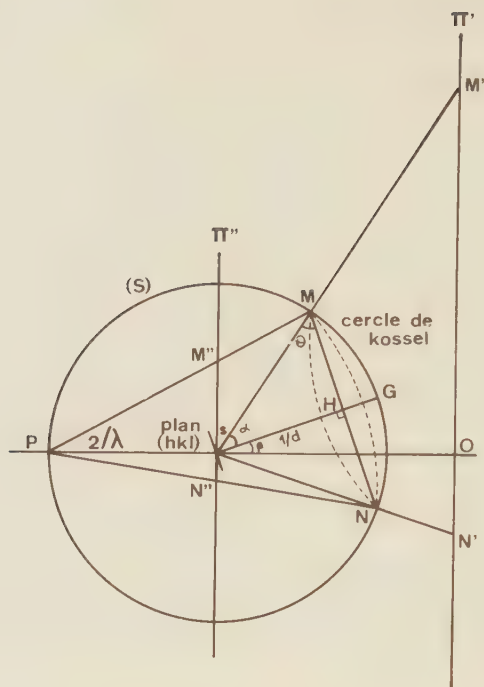
Auteurs	T°C	$\alpha \cdot 10^{-4}$	Al %
VAN BERGEN (1941), Kossel	20	0,238	99,99
NIX et MAC NAIR (1941), mesure macrographique	ambiante	0,236	99,997
STRAUMANIS (1949) montage asymétrique	22 à 50	0,233	99,998
Présent travail, Kossel	20 à 50	0,232	99,999

Nos résultats sont légèrement inférieurs à ceux donnés ci-dessus. Cet écart pourrait s'expliquer par la différence de pureté des échantillons d'aluminium.



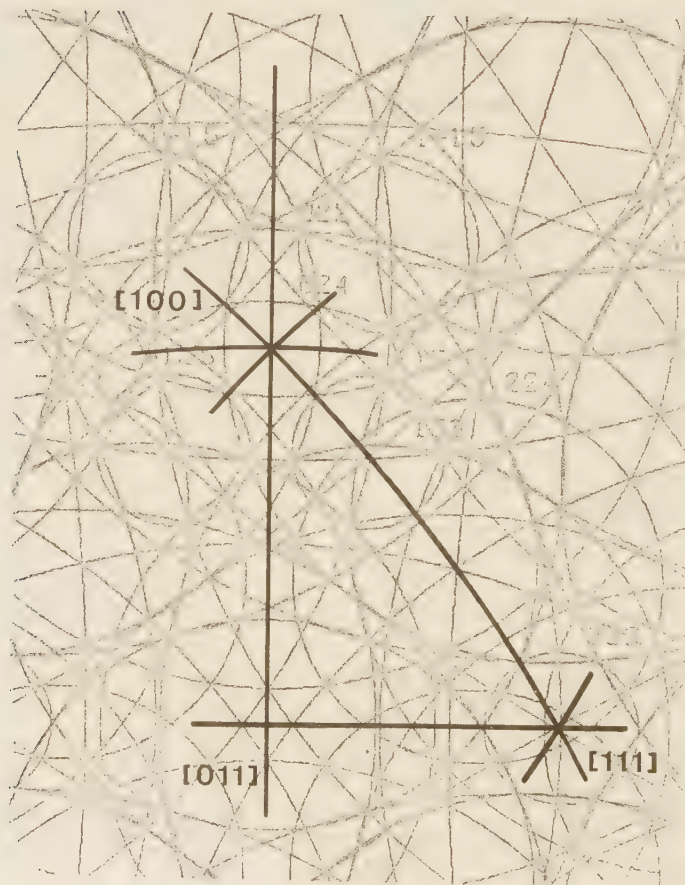
- Figure 15 -

Variation du paramètre de l'aluminium en fonction de la température



- Figure 16 -

Géométrie des diagrammes de Kossel



- Figure 17 -

Axes de symétrie sur la projection stéréographique d'un système cubique

Chapitre III

INTERPRETATION DES DIAGRAMMES

A. GEOMETRIE DU DIAGRAMME

Nous allons examiner les diagrammes en transmission, mais la théorie est la même dans le cas des diagrammes par réflexion.

Le cercle PMN (Fig. 16) représente une section de la sphère (S) de rayon $2/\lambda$ centrée sur la source de rayons X, S. La ligne SG est la normale à l'ensemble d'une famille de plans (h k l) et H le point de SG tel que $SH = 1/d$, où d est la distance interréticulaire.

$$SH = \frac{2}{\lambda} \sin \Theta = \frac{1}{d} \text{ puisque } d = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta}$$

Le plan de Kossel passant par H, parallèle au plan de réflexion coupe la sphère selon le cercle de Kossel de diamètre MN.

La figure montre deux possibilités de projection du cercle de Kossel sur un plan perpendiculaire à la direction PSO.

1. La projection gnomonique, c'est-à-dire la projection des cercles de Kossel sur un plan π' parallèle à la plaque photographique, à partir du centre S de la sphère. C'est le type de coniques obtenues sur les clichés. Cette projection n'est pas d'une utilisation simple, car M' N' tend vers l'infini par exemple quand Θ tend vers zéro.

On peut prévoir la nature des coniques sur le cliché. En effet, si β est l'angle d'inclinaison du plan réticulaire sur la plaque photographique, et α le demi-angle au sommet du cône on a :

$$\alpha = \frac{\pi}{2} - \Theta$$

$$\beta = 0^\circ \text{ cercle}$$

$$\alpha + \beta < 90^\circ \text{ ellipse } \beta < \Theta$$

$$\alpha + \beta = 90^\circ \text{ parabole } \beta = \Theta$$

$$\alpha + \beta > 90^\circ \text{ hyperbole } \beta > \Theta$$

2. La projection stéréographique est la projection du cercle de Kossel à partir du point P, sur un plan diamétral π'' perpendiculaire à PS. Ce mode de projection est une inversion qui a l'avantage de projeter les cercles de Kossel suivant des cercles de diamètre M'' N''. La dimension de la projection stéréographique est limitée ainsi au cercle de diamètre égal à celui de la sphère de référence.

Les projections stéréographique et gnomonique sont facilement comparables et il est commode de construire une projection stéréographique pour identifier une projection gnomonique.

B. IDENTIFICATION DES DIAGRAMMES

L'interprétation des diagrammes de Kossel consiste essentiellement à identifier les lignes, c'est-à-dire à trouver à quelle famille de plans (h k l) appartient une ligne donnée.

Si on détermine tout d'abord les traces des éléments de symétrie du cristal sur le diagramme, l'indexation est facilitée. En effet, les traces des plans de symétrie du cristal sur le plan du film sont pour le diagramme des axes de "pseudo symétrie", tandis que les axes de symétrie du cristal déterminent des centres de "pseudo symétrie". Dans le système cubique en particulier (Fig. 17) :

- 2 axes de symétrie du cliché déterminent une direction $\begin{bmatrix} 011 \end{bmatrix}$
- 3 axes de symétrie du cliché déterminent une direction $\begin{bmatrix} 111 \end{bmatrix}$
- 4 axes de symétrie du cliché déterminent une direction $\begin{bmatrix} 100 \end{bmatrix}$

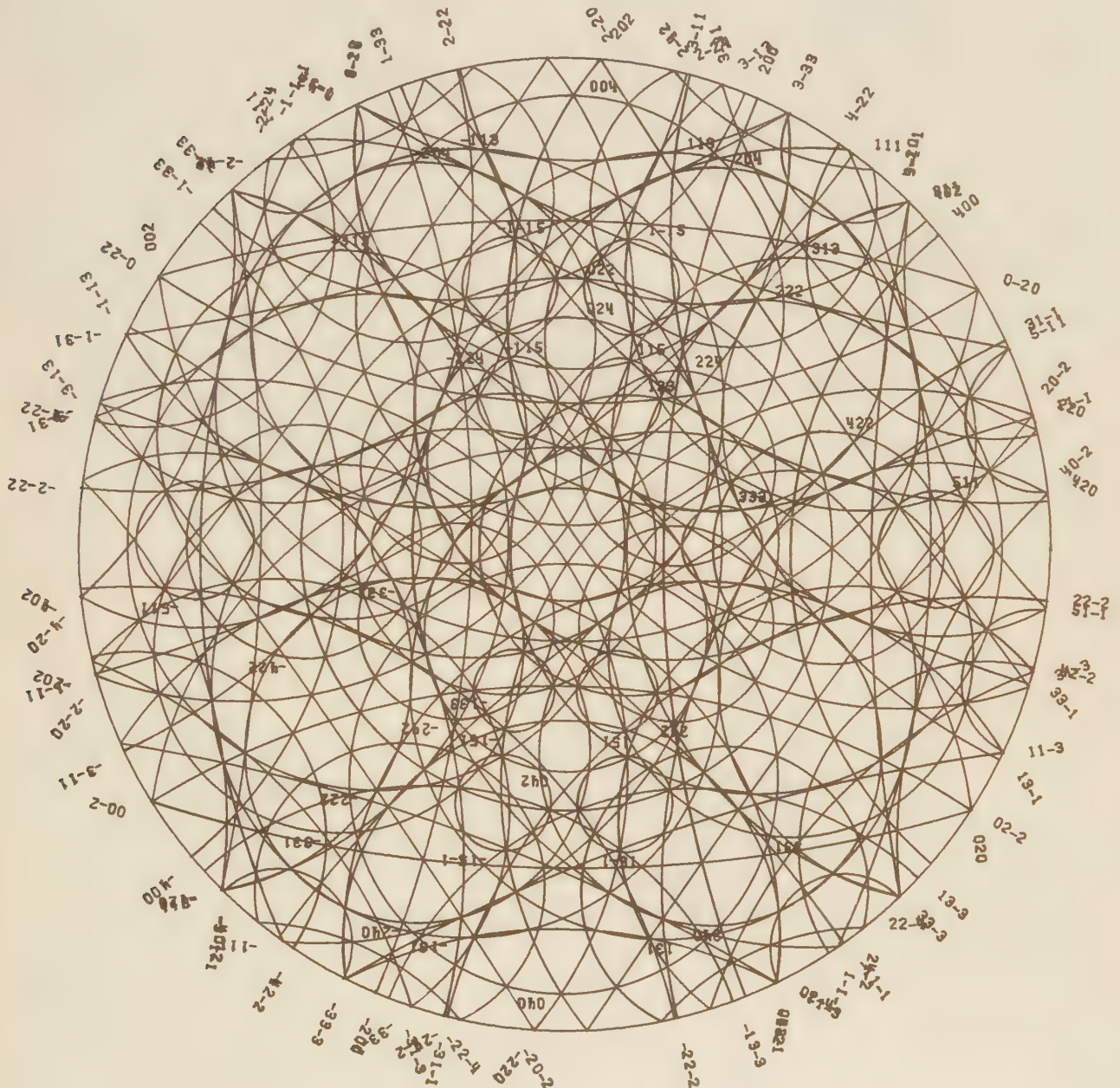
Il existe plusieurs méthodes d'indexation que l'on peut choisir selon la connaissance ou non de la position exacte du centre du diagramme. La plus simple et la plus couramment utilisée consiste à comparer le cliché avec une projection stéréographique standard (LONSDALE, 1947)(HANNEMAN et OGILVIE, 1962). Elle requiert la construction d'un diagramme de Kossel en projection stéréographique pour chaque longueur d'onde utilisée, et pour chaque cristal différent examiné, ce qui serait un travail laborieux s'il n'existait pas des programmes de calculs permettant de faire tracer les diagrammes par un ordinateur. Nous avons adapté à notre cas et à notre calculateur numérique, le programme utilisé par TIXIER et WACHE (1970). Le principe est de faire d'abord la liste des indices positifs des familles de plans pouvant diffracter, étant donné la nature de la maille, le paramètre, la longueur d'onde. En tenant compte du facteur de structure imposant une relation supplémentaire sur (h k l) : par exemple, (h,k,l) de même parité pour une structure cubique à faces centrées, (h+k+l) pair pour une structure cubique centrée. Pour ces familles on calcule l'angle de Bragg et la distance interréticulaire. Après quoi, ces indices sont repris et des permutations de signes par symétrie, engendrent toutes les familles possibles.

Pour chaque famille, on calcule les coordonnées du centre et le rayon du cercle de la projection stéréographique. Le calcul est effectué par rapport à la direction $\begin{bmatrix} 100 \end{bmatrix}$ mais un sous-programme de calcul permet de tracer les projections pour d'autres directions (par ex. $\begin{bmatrix} 111 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 011 \end{bmatrix}$). Le système de projection étant ainsi défini, un autre sous-programme calcule point par point les arcs des cercles de Kossel à l'intérieur du grand cercle de la sphère de projection et commande leur dessin et leur indexation par le traceur de courbe du calculateur. On obtient ainsi une projection stéréographique qu'il est aisé de comparer à la projection gnomonique obtenue avec un échantillon possédant des caractéristiques identiques (Fig. 18).

SYSTEME CUBIQUE FACES CENTREES

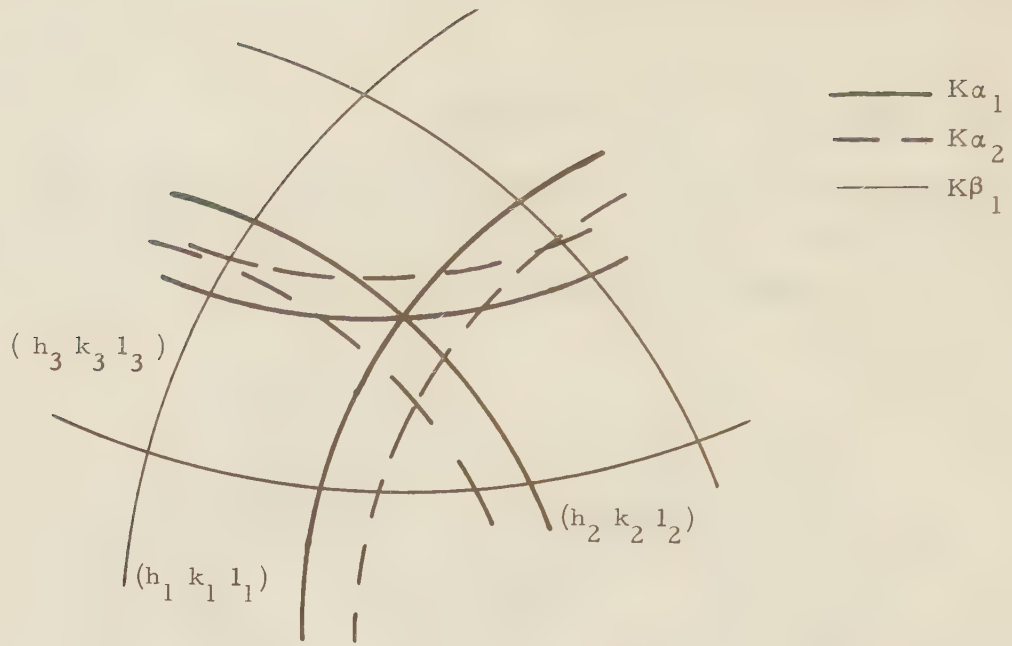
PROJECTION STEREOGRAPHIQUE

PLAN 0 1 1 RAD=1.5405 Å ,D= 4.0494Å



- Figure 18 -

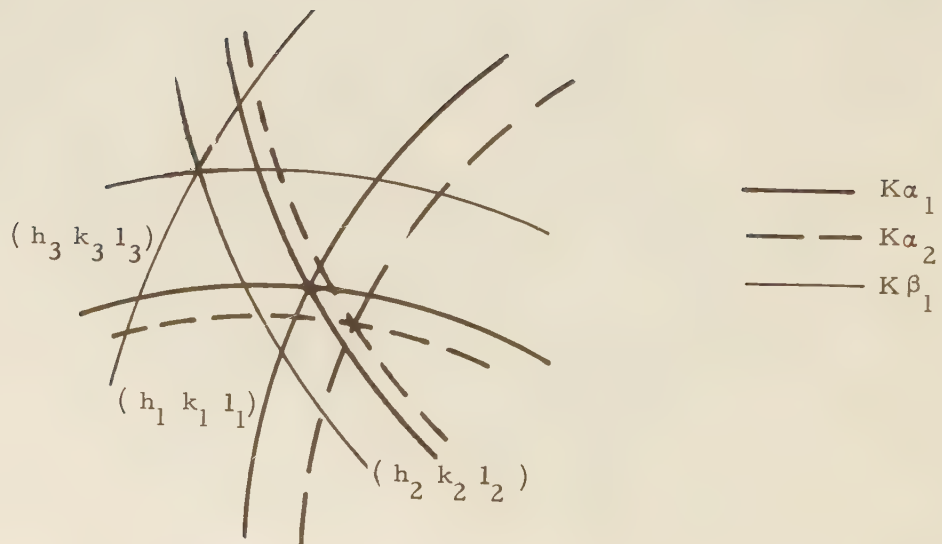
Diagramme de Kossel en projection stéréographique
Echantillon d'aluminium - Rayonnement Cu $K\alpha_1$



- Figure 19 -

Intersection fortuite

Seules les 3 lignes $K\alpha_1$ se coupent en un même point.



- Figure 20 -

Intersection obligatoire

Les lignes $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$ se coupent respectivement en un même point, et les trois points sont alignés.

C. DETERMINATION DU PARAMETRE

1. Les différentes méthodes utilisées pour déterminer le paramètre de la maille d'un cristal, à partir d'un diagramme de Kossel, utilisent le fait qu'une petite variation du paramètre peut être la cause d'un déplacement relativement important des intersections des lignes de Kossel :

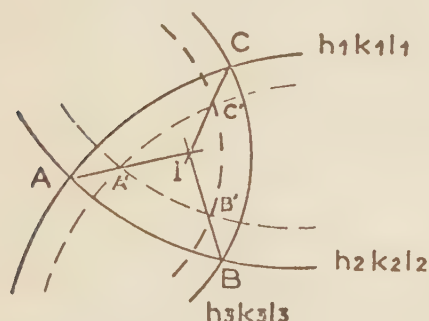
a), La méthode de LONSDALE (1947) est basée sur le fait que 3 plans ont un point commun et que pour une valeur particulière de la longueur d'onde, ce point se trouve sur la sphère de rayon $2/\lambda$. Dans ces conditions, on a une intersection fortuite des 3 coniques sur le cliché (Fig. 19). Cette intersection fortuite ne doit pas être confondue avec les intersections obligatoires n'ayant lieu que si les trois plans ont une génératrice commune (Fig. 20). Il s'agit alors d'une coïncidence géométrique indépendante de la longueur d'onde. Dans le cas d'une intersection obligatoire, le déterminant des indices des trois plans $\begin{vmatrix} h_i & k_i & l_i \end{vmatrix}$ ($i = 1, 3$) est nul.

Un calcul géométrique simple permet de déterminer le paramètre en fonction de la seule longueur d'onde.

La précision de cette méthode est bonne (pour le diamant $\pm 5.10^{-5}$ Å), mais les points d'intersection fortuite sont rares et il est toujours difficile de définir si l'intersection est rigoureusement exacte.

b), Pour obvier à cet inconvénient, SCHWARZENBERGER (1959) (Fig. 21) a fait le même calcul en tenant compte des lignes de diffraction des rayonnements $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Par interpolation linéaire sur le cliché, on détermine la longueur d'onde λ qui donnerait une intersection exacte fortuite.

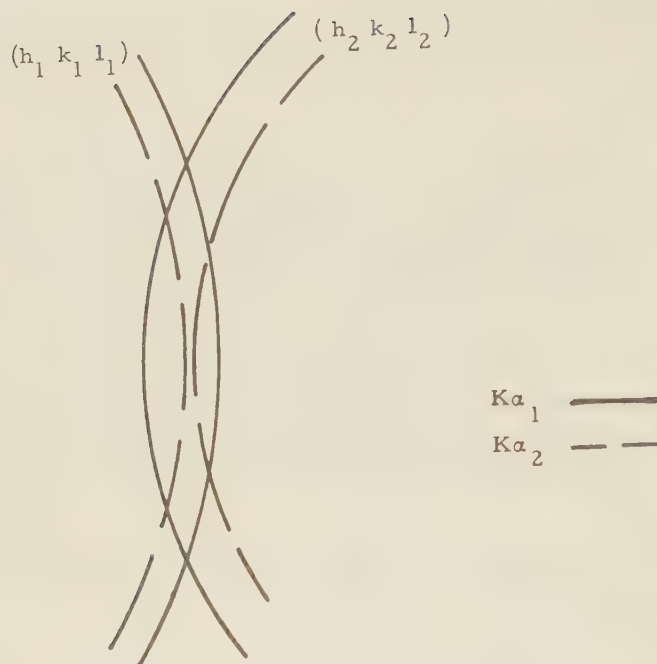
La précision de cette méthode est moins bonne que la précédente ($Ni \pm 1.10^{-4}$ Å), car elle dépend de la précision avec laquelle on mesure des petites distances sur le cliché.



Intersection presque exacte

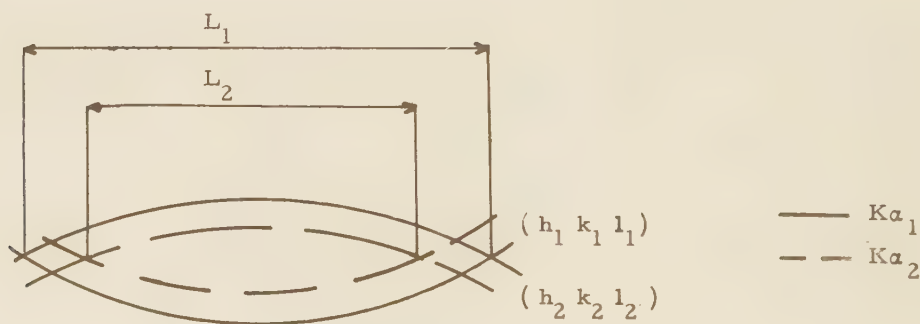
- Figure 21 -

c) Dans le cas traité par MAC KAY (1966) (Fig. 22), on considère les doublets $K\alpha$ pour 2 plans (h_i, k_i, l_i) ($i = 1, 2$). On constate que la longueur d'onde pour laquelle les deux coniques seraient tangentes est comprise entre $\lambda_{K\alpha_1}$ et $\lambda_{K\alpha_2}$; on peut l'évaluer par interpolation linéaire à partir des distances séparant les doublets, et se ramener à la méthode de LONSDALE.



- Figure 22 -

d) HEISE (1962) relie la valeur du paramètre au rapport L_1/L_2 des distances entre les intersections des lignes $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$, lorsque celles-ci se coupent sous forme de lentille (Fig. 23).

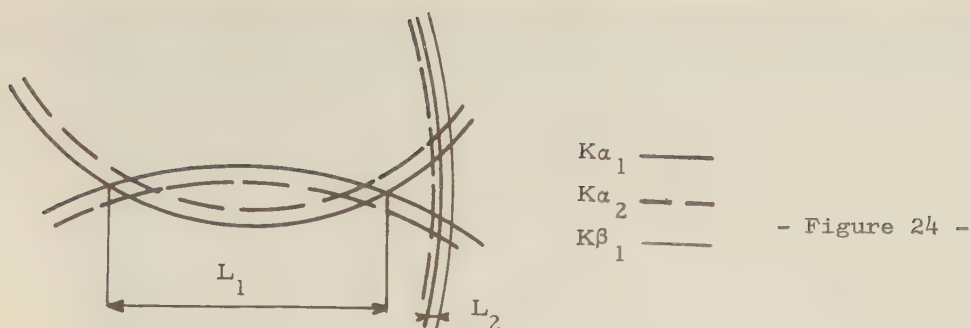


- Figure 23 -

e) HANNEMAN et OGILVIE (1962) de la même manière relie le paramètre au rapport L_1/L_2 des distances entre deux lignes (Fig. 24)

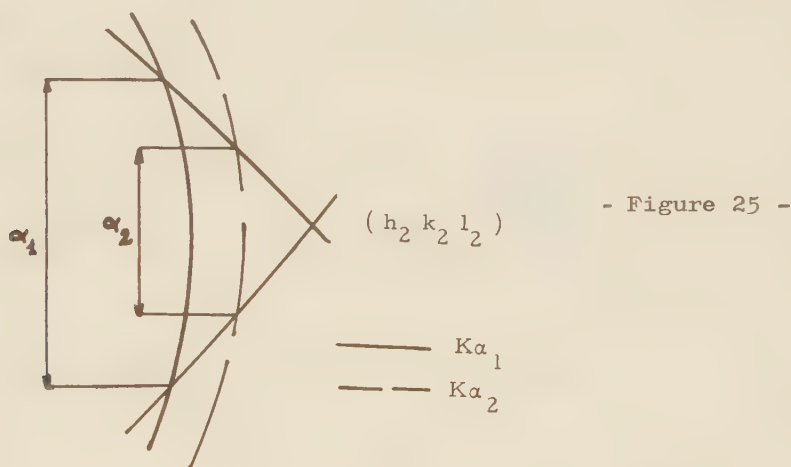
$K\alpha_1$ d'une part, deux lignes $K\alpha_1$ et $K\beta_1$ d'autre part.

Ces deux méthodes donnent une bonne précision ($\pm 2.10^{-5}$ Å) mais sont limitées, pour être utilisées facilement, au cas où les lentilles se situent au centre du diagramme.



f), LUTTS et GIELEN (1971) proposent d'appliquer cette méthode avec un porte-échantillon goniométrique.

g), ISHERWOOD et WALLACE (1970) par une analyse de la géométrie de la diffraction, donnent une expression simple reliant le paramètre à la séparation angulaire de deux intersections très proches (Fig. 25). La précision obtenue est satisfaisante ($\text{Ge} \pm 3.10^{-5} \text{ \AA}$), mais cette technique nécessite la connaissance précise de la distance source-film.



h), HARRIS (1971) et BEVIS (1970) déterminent le paramètre en résolvant les équations des coniques de diffraction. La méthode nécessite le relevé des coordonnées d'au moins cinq points sur les lignes de Kossel. La précision obtenue n'est pas très bonne ($\text{Fe} \pm 0,0009 \text{ \AA}$).

Par contre dans cette dernière méthode, ou dans celle de TIXIER et WACHE (1970) que nous avons utilisée, la connaissance de la distance source-film ou du centre du diagramme ne sont pas nécessaires, ce qui n'exige pas de conditions géométriques rigoureuses pour l'appareillage.

2. La méthode générale de TIXIER et WACHE est une extension de celle de Ryder (1967, 1968) permettant la détermination de l'orientation.

a), Pour définir l'orientation de l'échantillon, on peut choisir de façon tout à fait arbitraire, quatre points P_1, P_2, P_3, P_4 , chaque point étant l'intersection de deux coniques. Mais le tracé est facilité si on détermine sur le diagramme les

traces de deux plans de symétrie du cristal et à leur intersection, la trace T d'un axe de symétrie (Fig. 26). On choisit les 4 points de part et d'autre de T. On connaît les indices de Miller h_i, k_i, l_i ($i = 1, 2$) des lignes se coupant en ces points. On peut ainsi calculer par rapport aux axes de la maille élémentaire, les cosinus directeurs u, v, w , des 4 génératrices communes SP_1, SP_2, SP_3, SP_4 .

Pour un cristal cubique, ces cosinus directeurs u, v, w , sont solution du système d'équations :

$$h_i u + k_i v + l_i w = (h_i^2 + k_i^2 + l_i^2) \frac{\lambda}{2a}$$

$$u^2 + v^2 + w^2 = 1 \quad \text{avec } i = 1 \text{ et } i = 2$$

On a donc défini dans l'espace (Fig. 27) quatre droites issues de S dont on connaît les traces sur le plan du film et les vecteurs unitaires $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4$ portés par SP_1, SP_2, SP_3, SP_4 . Si T est le point d'intersection des droites joignant P_1P_2 et P_3P_4 , les cosinus directeurs de ST sont connus car :

$$\vec{r}_T = (\vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2) \wedge (\vec{r}_3 \wedge \vec{r}_4)$$

En effet $\vec{r}_T$, situé dans le plan P_1P_2S , est perpendiculaire à $\vec{r}_1 \wedge \vec{r}_2$. De même $\vec{r}_T$, situé dans le plan P_3P_4S , est perpendiculaire à $\vec{r}_3 \wedge \vec{r}_4$.

On peut alors calculer les angles $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ de $\vec{r}_T$ et des vecteurs $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \vec{r}_4$, et mesurer sur le cliché les distances d_1, d_2, d_3, d_4 de T à P_1, P_2, P_3, P_4 .

Si on considère les triangles coplanaires adjacents STP_1 et STP_2 , on connaît les angles au sommet φ_1 et φ_2 , les côtés TP_1 et TP_2 , et on sait que P_1, T et P_2 sont sur une même droite. Le triangle P_1SP_2 est donc défini, et on peut calculer les angles α de SP_1 avec P_1T et ϵ de ST avec TP_1 . On peut ainsi définir le vecteur $\vec{r}_{12}$ porté par P_1P_2 :

$$\vec{r}_{12} = \vec{r}_1 - \vec{r}_T \left(\frac{\sin \alpha}{\sin \epsilon} \right)$$

de même :

$$\vec{r}_{34} = \vec{r}_3 - \vec{r}_T \left(\frac{\sin \alpha}{\sin \eta} \right) \text{ est un vecteur porté par } P_3P_4.$$

La direction de la normale au film est alors définie par le vecteur $\vec{N} = \vec{r}_{12} \wedge \vec{r}_{34}$ et l'orientation de l'échantillon par la connaissance des composantes des vecteurs $\vec{r}_{12}$ et $\vec{r}_{34}$ par rapport à la maille élémentaire.

Les coordonnées du centre du diagramme sont données par :

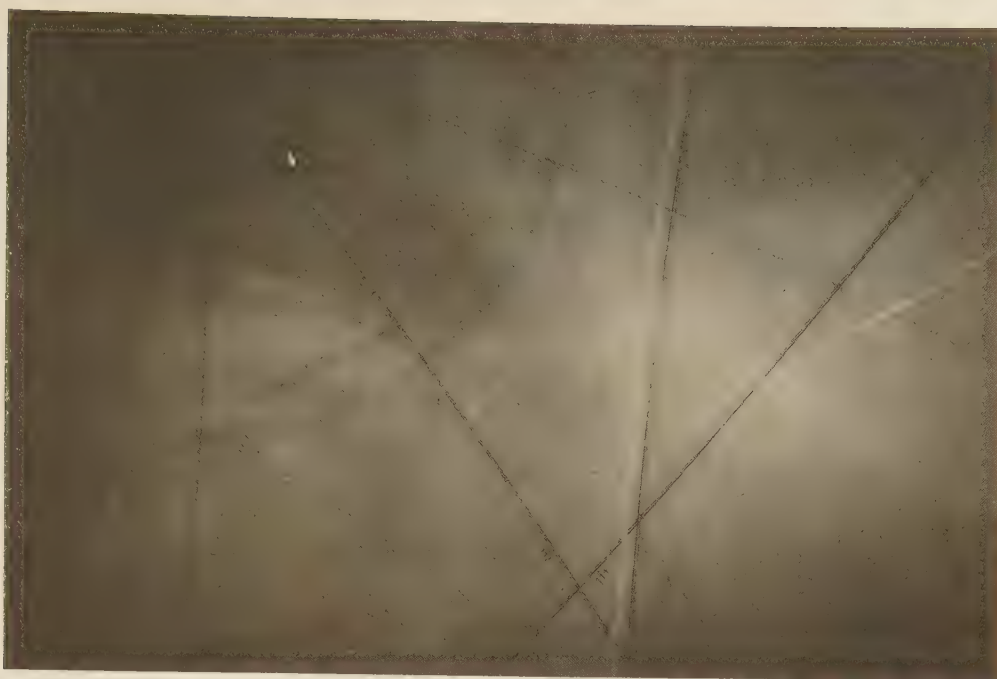
$$TH = s \cotg \epsilon$$

$$HO = s \cos \psi$$

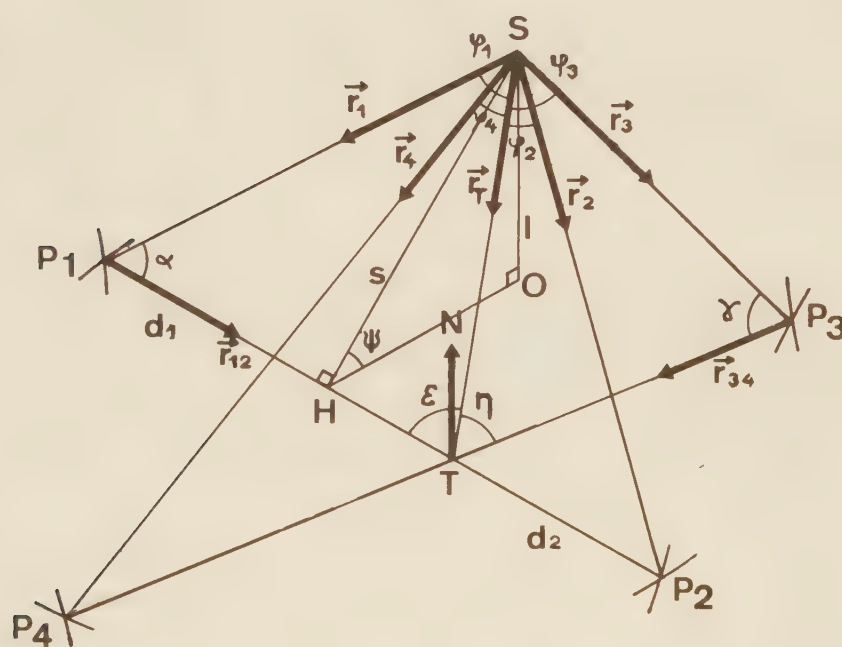
où H est la projection orthogonale de S sur P_1P_2 .

La distance entre la source et le film est : $l = s \sin \psi$.

b), Pour calculer le paramètre, on choisit deux autres points d'intersection, P_5 et P_6 , dont la distance mesurée d_{56} servira d'élément de comparaison pour la détermination du paramètre.



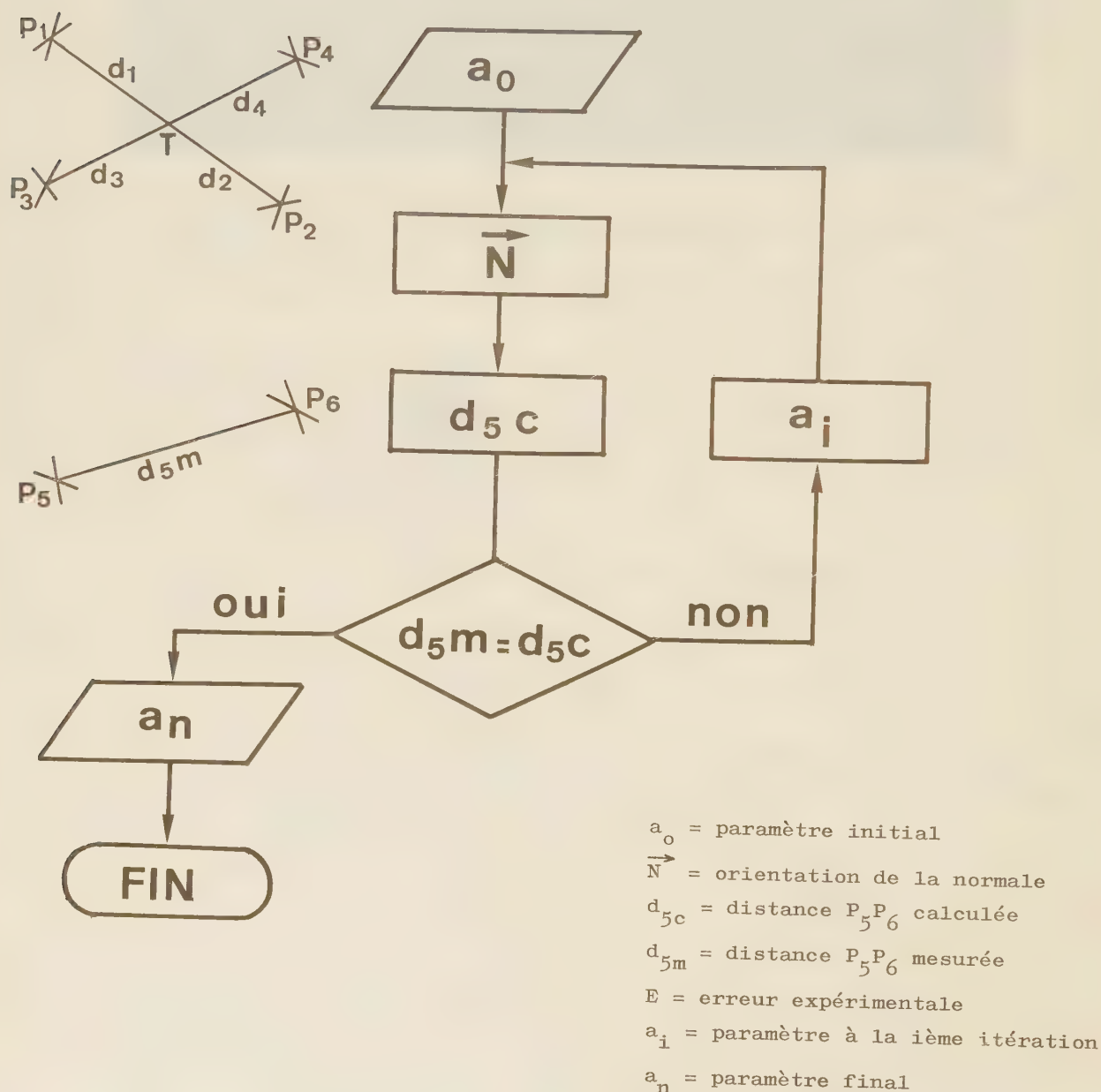
- Figure 26 : Pseudo-diagramme de Kossel, Al-V 0,2% avec λ Cu -



Film

- Figure 27 : Orientation de l'échantillon -

Le principe de la méthode, est de déterminer pour quelle valeur du paramètre, la distance d_{5c} entre les deux points d'intersection P_5 et P_6 calculée géométriquement après avoir déterminé l'orientation à l'aide des points P_1 à P_4 , coïncide exactement avec la distance de ces mêmes points mesurée sur le diagramme. Le calcul par itération est répété jusqu'à ce que la différence entre valeurs mesurée et calculée soit inférieure à l'erreur expérimentale estimée dans la mesure de cette distance. La figure 28 montre l'organigramme du calcul.

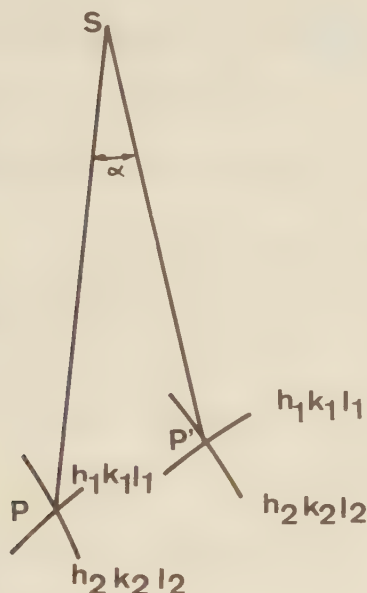


- Figure 28 -

Organigramme du calcul du paramètre.

Pour une bonne utilisation de cette méthode, il convient de prendre des points P_1, P_2, P_3, P_4 , peu sensibles à une variation de paramètre, et des points P_5, P_6 très sensibles à cette variation de paramètre.

Pour cela on calcule au préalable pour une longueur d'onde $K\alpha_1$ donnée et pour deux valeurs du paramètre de la maille différentes de 0,01%, les positions des points P d'intersection de deux lignes de Kossel. On calcule l'angle $\alpha = \angle P S P'$ (Fig. 29) et on classe les points P par ordre croissant de α .



- Figure 29 -

P, intersection des lignes d'indices $(h_1 \ k_1 \ l_1)$ et $(h_2 \ k_2 \ l_2)$ pour la valeur du paramètre a.

P' intersection de ces mêmes lignes pour la valeur du paramètre $a + \Delta a$.

c), Correction de réfraction

Dans les mesures précises de paramètre, on doit tenir compte de la réfraction des rayons X à la surface de séparation de deux milieux différents.

Quand une onde se propage dans un milieu matériel, les atomes excités émettent des ondes de même fréquence que l'onde excitatrice, qui interfèrent avec cette dernière. L'onde résultante se propage dans le milieu non à la vitesse C, mais à la vitesse $v = \frac{C}{n}$, n étant l'indice de réfraction.

$$n = 1 - \delta = 1 - \frac{e^2 N}{2 \pi m C^2} \frac{Z}{M} \rho \lambda^2$$

où la signification des symboles est la suivante :

- e = charge de l'électron
- m = masse de l'électron
- N = nombre d'Avogadro
- C = vitesse de la lumière dans le vide
- Z = nombre d'électrons par molécule
- M = masse molaire
- ρ = masse spécifique
- λ = longueur d'onde

d'où : $\delta = 2,72 \cdot 10^{-6} \frac{Z}{M} \rho \lambda^2$ soit comme $\frac{Z}{M}$ est voisin de 1/2

$$\delta = 1,36 \cdot 10^{-6} \rho \lambda^2 \text{ dans notre cas } \delta \simeq 8 \cdot 10^{-6}.$$

A la sortie de l'échantillon, si le rayon incident (situé à l'intérieur de la matière) fait avec l'interface un angle α , le rayon réfracté, dans le vide, se rapprochera de la normale. On aura :

$$\frac{\cos \alpha}{\cos \alpha'} = \frac{n'}{n} = \frac{1}{1 - \delta}$$

La correction de réfraction est effectuée systématiquement dans le calcul où un sous-programme donne après le premier pas d'itération, une première valeur de l'orientation de l'échantillon.

Dans notre cas, l'effet de réfraction n'est pas sensible.

d), Les différentes causes d'erreurs affectant la détermination du paramètre par cette méthode sont dues :

- à la précision sur la valeur de la longueur d'onde utilisée,
- aux effets thermiques provenant : des variations de la température ambiante, de l'échauffement possible de l'échantillon à l'impact de la sonde électronique,
- à la variation des dimensions du film,
- aux aberrations du système optique de l'agrandisseur,
- à la précision du parallélisme échantillon-film,
- aux mesures effectuées sur le diagramme.

Examinons successivement ces différentes causes d'erreurs et estimons l'erreur systématique qu'elles entraînent.

1°), Longueur d'onde

Nous avons utilisé les valeurs de BEARDEN (1967) donnant avec une précision de $\pm 2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}$:

$$\lambda_{\text{Cu K}\alpha_1} = 1.540562 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{\text{Cu K}\alpha_2} = 1.544390 \text{ \AA}$$

$$\lambda_{\text{Cu K}\beta_1} = 1.392218 \text{ \AA}$$

L'erreur relative systématique introduite par l'incertitude sur la longueur d'onde est faible :

$$\left(\frac{\Delta a}{a} \right)_{\lambda} \simeq 1,3 \cdot 10^{-6}$$

2°), Effet de la température

Deux phénomènes peuvent modifier la température de l'échantillon ; les variations de la température ambiante et la conduction de la feuille de cuivre due à l'échauffement local provoqué par l'impact des électrons.

Nous allons examiner successivement les deux cas.

- Variation de température due à la température ambiante.

Le coefficient de dilatation linéaire pour l'aluminium est : $\alpha = 0,23.10^{-4}$.
On a $a = a_0(1 + \alpha t)$ d'où pour une variation de température de $0,1^\circ\text{C}$ qui est le domaine de fluctuation maximale possible pour nos échantillons :

$$\Delta a = 9.10^{-6} \text{ \AA}$$

soit une erreur relative :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_t \simeq 2,2.10^{-6}$$

- Élévation de température due à la sonde électronique.

L'élévation de température locale, dans le cas d'une feuille mince, d'épaisseur e perpendiculaire au faisceau est donnée par la formule suivante (CASTAING, 1952) :

$$\Delta t_m = \frac{W}{4 \pi J C e} \left(1 + 2 \log \frac{R}{r_0}\right)$$

où r_0 est le rayon de la sonde,

R , le rayon au-delà duquel la feuille est à la température ambiante,

J , l'équivalent mécanique de la calorie,

W , la puissance absorbée par la feuille,

C , la conductibilité calorifique.

Pour une feuille mince de Cu d'épaisseur 1 micron, l'élévation de température à l'impact des électrons est : $\Delta t_m \simeq 1^\circ\text{C}$. Or, dans notre porte échantillon, l'anticathode de cuivre est placée à une distance de 0,5 mm de l'échantillon, et nous avons vérifié expérimentalement à l'aide de thermocouples, que cette élévation de température de l'anticathode n'affectait pas la température de l'échantillon.

Par ailleurs, nous avons essayé de mesurer l'élévation de température de l'échantillon à l'impact des électrons. Pour ce faire nous avons serré le thermocouple supérieur entre un échantillon d'aluminium et la rondelle support, et nous avons retiré la feuille de cuivre. A la température de $23,4^\circ\text{C}$ l'écart d'indication des trois thermocouples est de $0,125^\circ\text{C}$. Si nous mettons la sonde directement sur l'aluminium, l'augmentation du thermocouple supérieur est inférieure à $0,1^\circ\text{C}$, elle reste fixe pendant la durée de l'essai (10 minutes). A la température d'essai de $48,95^\circ\text{C}$ la variation de température est d'environ $0,2^\circ\text{C}$.

Pour des pseudo-diagrammes de Kossel, il n'y a aucune erreur introduite par l'échauffement de l'échantillon, mais il faudrait tenir compte de l'élévation de température dans le cas d'un Kossel direct.

3°), Erreurs dues au film photographique.

Le film Kodak type M utilisé n'existe pas en monocouche, ce qui peut être gênant pour la finesse des lignes.

Dans notre cas la géométrie de l'appareil restreint le cône de projection à un angle au sommet inférieur à 20 degrés, ce qui limite l'enregistrement aux rayons peu écartés de la normale. En retirant une couche d'émulsion nous n'avons constaté aucune amélioration de la finesse des lignes.

Le support des films est en polyester présentant un certain nombre d'avantages, dont le plus important est la stabilité dimensionnelle. En effet, ce support

ne présente pas de retrait irréversible par perte de solvant résiduel, jusqu'à une température de 70°C. Il ne présente pas non plus de retrait au cours du développement, car il n'absorbe pas d'eau. Néanmoins, dans le souci d'éviter des déformations possibles, nous avons toujours manipulé les films de la même façon, avec des conditions de traitement identiques.

Pour réduire les erreurs dues aux variations thermiques, nous avons veillé à ce que la température ne varie pas de plus de 1°C, entre les films d'une même série, à chaque phase importante de la manipulation.

Pendant la durée de l'exposition, le film placé sous vide est peu sensible à la variation de la température ambiante.

Pendant l'agrandissement la durée d'exposition est sensiblement la même pour chaque film.

Pendant les mesures sur un négatoscope à lumière froide, le film est placé sur une glace épaisse, isolée du verre dépoli par une couche d'air de 15 mm.

Le coefficient de déformation thermique du film est de 1.10^{-5} par °C.

Pour une distance l mesurée sur le film "négatif", on a $l = l_0 (1 + \alpha t)$.
D'où pour une élévation de température de 1°C, une erreur relative :

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\text{négatif}} \simeq 1.10^{-5}$$

A cette erreur multipliée par le rapport d'agrandissement, $g = 2,5$, il y a lieu d'ajouter l'erreur relative sur le film positif. L'erreur relative due à la déformation thermique du film devient :

$$\left[\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\text{nég.}} \times g\right] + \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\text{pos.}} \simeq 3,5.10^{-5}$$

Par le calcul, on détermine, qu'une variation relative sur la mesure des distances entre deux points d'intersections, $\frac{\Delta l}{l} = 6.10^{-5}$, se traduit dans le cas le plus défavorable par une variation relative sur le paramètre $\frac{\Delta a}{a} = 7.10^{-7}$.

Par conséquent pour une erreur relative de $3,5.10^{-5}$, l'erreur relative $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{film}} \simeq 0,4.10^{-6}$.

4°), Erreur due au système optique de l'agrandisseur

Une erreur peut être due aux aberrations de l'objectif de l'agrandisseur photographique. Pour nos premiers essais, en mesurant les graduations d'un micromètre projetées successivement au centre et aux quatre coins du margeur de l'agrandisseur, nous avons constaté, pour un grandissement de 2,5 et une échelle projetée de 25 mm, une différence de 0,02 mm entre le bord et le centre du film.

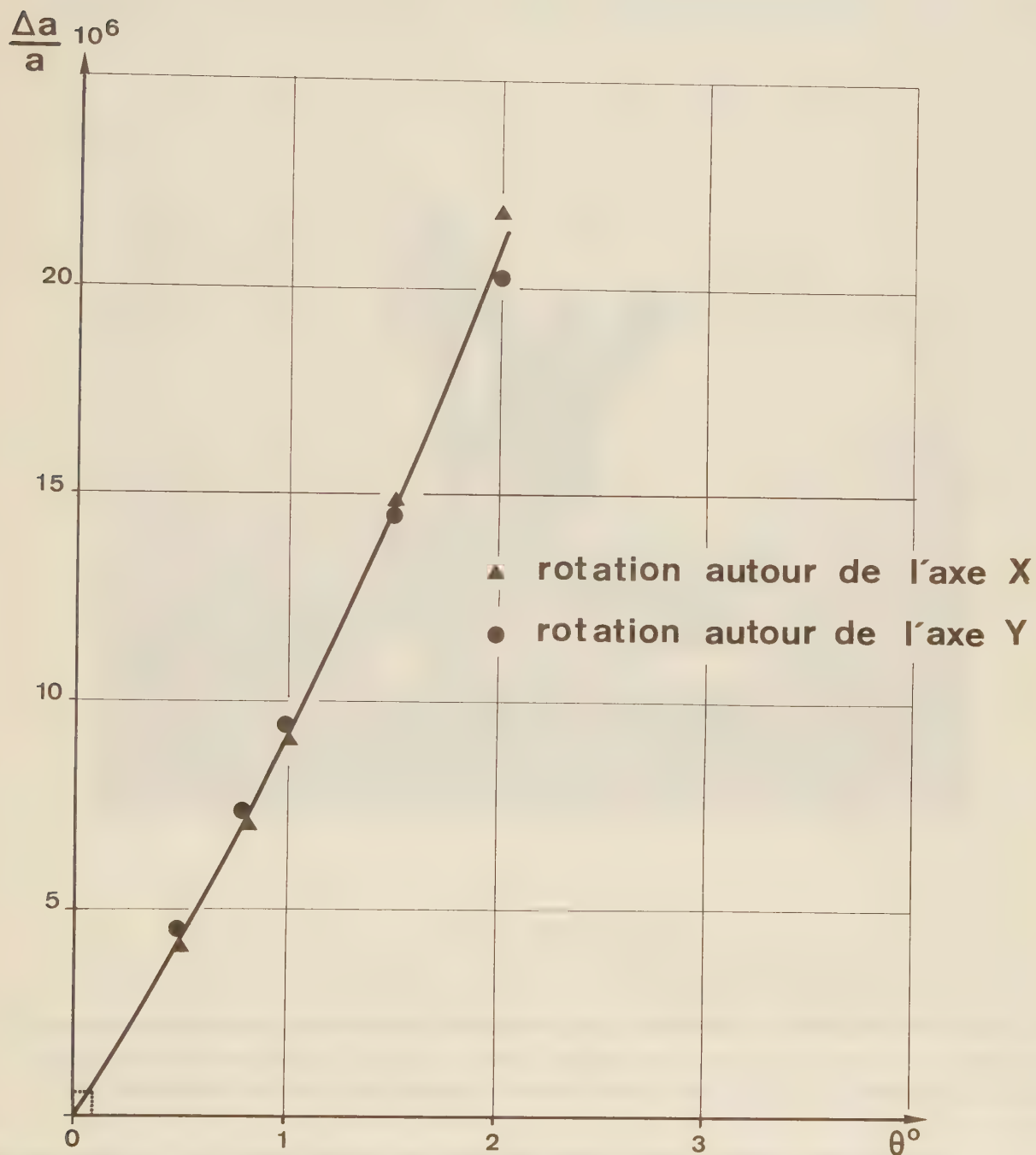
Nous avons rejeté à l'extérieur du film cette aberration due à la courbure de champ, en utilisant le centre d'un objectif de focale plus grande, et dans les mêmes conditions, nous n'avons pu mesurer de différence. Nous pouvons donc négliger l'erreur due à l'agrandisseur.

5°), L'erreur due au parallélisme entre le film et l'échantillon provient de la précision d'usinage, du porte-échantillon, du porte-film, et des différents supports. Or un usinage avec une précision de 0,1 mm est facilement obtenu en mécanique de précision.

Le parallélisme du film et de l'échantillon est défini à mieux de 0,1 degré.

L'erreur déduite des courbes calculées de la figure 30, donnant pour nos conditions expérimentales l'effet de l'inclinaison du film autour de deux directions perpendiculaires x et y est au maximum égale à $0,6 \cdot 10^{-6}$ (MAURICE et al, 1971)

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{para}} \simeq 0,6 \cdot 10^{-6}$$



- Figure 30 -

Variation relative du paramètre de l'aluminium en fonction d'une rotation autour de deux directions perpendiculaires.

6°), Mesures sur le diagramme.

Nous vérifions le rapport d'agrandissement des clichés avec une mire en verre, dont les divisions sont graduées avec une précision de 1/1000 mm.

Les distances entre les intersections des lignes sont lues sur une règle en verre, graduée en mm, à l'aide d'un réticule monté sur un vernier coulissant. Le réticule a été déporté horizontalement et abaissé au ras du film, afin d'éviter les erreurs de parallaxe. Une loupe binoculaire articulée, à grand champ, facilite la lecture et les mesures sont ainsi faites suivant la finesse des lignes à mieux de 0,05 mm (Fig. 31).



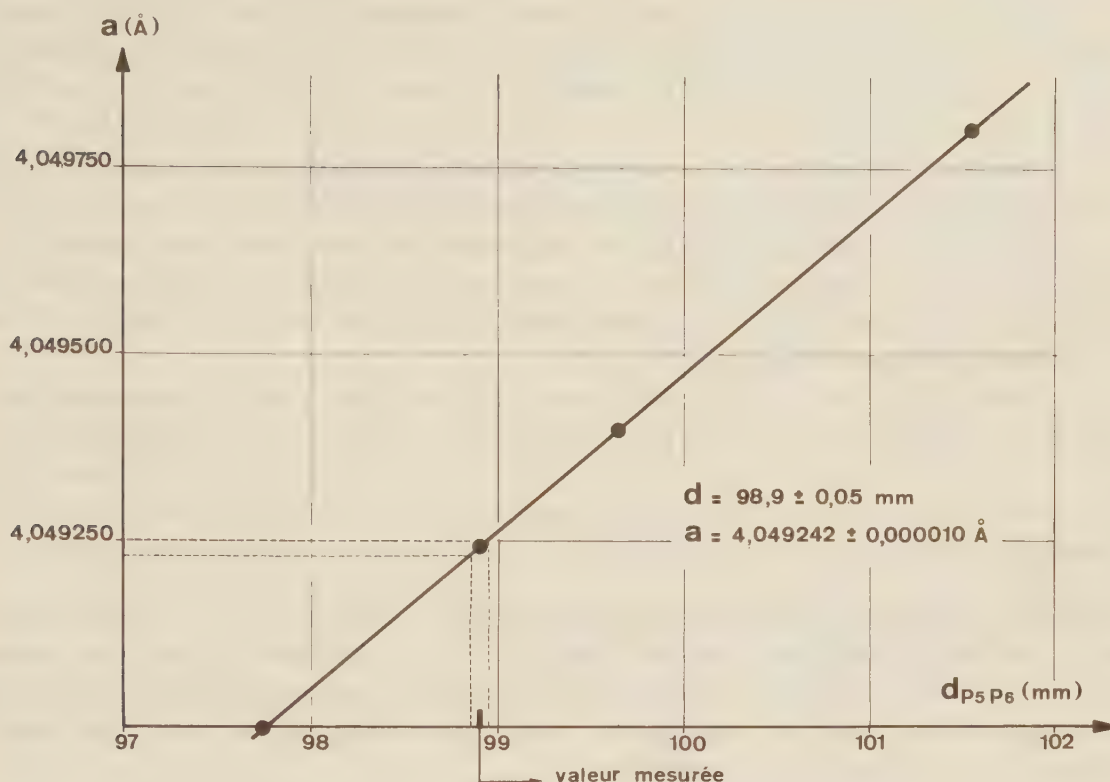
- Figure 31 -
Ensemble de mesure

Cette erreur de lecture sur les quatre distances P_1T , P_2T , P_3T , P_4T , conduit à une incertitude sur la valeur du paramètre par un effet de désorientation. On a vérifié, en modifiant arbitrairement dans le calcul, la valeur des distances mesurées que dans le cas le plus défavorable l'erreur relative ne dépassait pas : $\frac{\Delta a}{a} \simeq 3.10^{-6}$.

L'effet de la même erreur, sur la mesure de la distance $P_5 P_6$ peut être déterminé sur la courbe donnant la variation du paramètre en fonction des distances $P_5 P_6$ calculées (Fig. 32). L'erreur pour une variation de $\pm 0,05$ mm est égale à $\pm 1.10^{-5}$ Å, soit une erreur relative :

$$\frac{\Delta a}{a} \simeq 2,5.10^{-6}$$

On peut donc donner comme une erreur relative due à l'incertitude de la mesure sur le cliché la valeur $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_m \simeq 5,5 \cdot 10^{-6}$.



- Figure 32 -

Variation du paramètre de l'aluminium en fonction des distances P_5P_6 calculées (résultats du calcul d'itération)

La somme des erreurs nous permet d'établir une incertitude relative :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta a}{a} &= \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_\lambda + \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_t + \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_f + \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_p + \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_m \\ &= 1,3 \cdot 10^{-6} + 2,2 \cdot 10^{-6} + 0,4 \cdot 10^{-6} + 0,6 \cdot 10^{-6} + 5,5 \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Soit : $\frac{\Delta a}{a} \simeq 1 \cdot 10^{-5}$

L'erreur due à l'incertitude sur la longueur d'onde est irréductible. Par contre celle due à la température devrait être sensiblement réduite en utilisant dans le mode réflexion la nouvelle chambre Kossel. En effet, les thermocouples pourront être placés directement dans l'échantillon massif polycristallin.

L'erreur la plus importante vient de la mesure sur le diagramme qui dépend de la précision de lecture des intersections, donc de la qualité de l'échantillon puisque de sa perfection dépend la finesse des lignes.

Les erreurs dues aux variations du film et au parallélisme film-échantillon sont beaucoup moins importantes.

Nous pouvons donc déterminer des valeurs de paramètre sur l'aluminium avec une précision $\Delta a \approx 4.10^{-5} \text{ \AA}$, à condition d'utiliser les mêmes intersections sur tous les clichés.

En effet, si nous prenons sur le même diagramme d'autres intersections, nous obtenons des valeurs de paramètre différentes. Et cette différence σ_a peut dans certains cas être supérieure à la somme des erreurs commises dans un cas précis $\sigma_a \leq 1.10^{-4} \text{ \AA}$.

Comme nous cherchions à mettre en évidence des valeurs relatives de paramètre, plutôt que des valeurs absolues à une température donnée, nous pouvions éviter cet inconvénient en utilisant toujours les mêmes intersections des lignes. Mais cette idée, tout à fait concevable si nous avions choisi de travailler avec des monocristaux orientés, devient à peu près inutilisable avec des polycristaux où toutes les orientations sont possibles.

Toutefois, il est important de noter que les variations du paramètre en fonction de la température, sont identiques quel que soit le jeu d'intersections choisi.

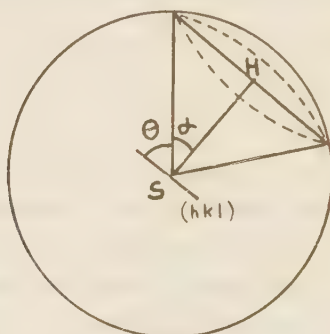
Nous avons alors utilisé conjointement cette méthode de TIXIER et WACHE, et une méthode dérivée de celle de LONSDALE dont nous allons parler maintenant.

3. Nous avons généralisé la méthode de LONSDALE en utilisant, en plus des lignes $K\alpha_1$, les lignes $K\alpha_2$ et $K\beta_1$ parfaitement visibles sur le diagramme. Ceci nous permet d'augmenter considérablement nos chances de repérer une intersection fortuite exacte. De plus nous faisons varier la température de nos échantillons de façon à déplacer les coniques et les amener en coïncidence.

Si l'intersection se trouve sur la sphère de référence de rayon égal à l'unité, les trois cônes de Kossel ont une génératrice commune, et nous pourrions calculer les coordonnées x_M, y_M, z_M , dans la base cristallographique, du point d'intersection M des trois plans de Kossel.

Considérons un plan de Kossel sur la sphère de référence (Fig. 33). Il est parallèle au plan réticulaire (h,k,l) et a pour distance au centre de la sphère :

$$S H = p = R \cos \alpha \quad \text{d'où } p = \sin \Theta = \frac{\lambda}{2d} \quad \text{avec } R = 1$$



- Figure 33 -

Dans le système cubique, le plan réticulaire (h k l) coupe les axes du trièdre trirectangle en : $\frac{a}{h}, \frac{a}{k}, \frac{a}{l}$ et a pour distance à l'origine d.

Le plan de Kossel coupe les axes en : $\frac{a \cdot p}{h \cdot d}, \frac{a \cdot p}{k \cdot d}, \frac{a \cdot p}{l \cdot d}$.

L'équation d'un plan est : $Ax + By + Cz + 1 = 0$.

Les coordonnées des points d'intersection du plan de Kossel avec les axes sont :

sur l'axe des x $(\frac{p}{d} \frac{a}{h}, 0, 0)$

sur l'axe des y $(0, \frac{p}{d} \frac{a}{k}, 0)$

sur l'axe des z $(0, 0, \frac{p}{d} \frac{a}{l})$

Le plan passe par ces points donc :

$$A \frac{p}{d} \frac{a}{h} + 1 = 0 \longrightarrow A = - \frac{h d}{a p}$$

$$B \frac{p}{d} \frac{a}{k} + 1 = 0 \longrightarrow B = - \frac{k d}{a p}$$

$$C \frac{p}{d} \frac{a}{l} + 1 = 0 \longrightarrow C = - \frac{l d}{a p}$$

Ce qui donne :

$$\frac{h}{a} \frac{d}{p} x + \frac{k}{a} \frac{d}{p} y + \frac{l}{a} \frac{d}{p} z = 1$$

$$h x + k y + l z = \frac{a p}{d} = \frac{a \lambda}{2 d^2} = \frac{\lambda (h^2 + k^2 + l^2)}{2a}$$

On peut alors déterminer les coordonnées x, y, z, du point M :

$$h_1 x + k_1 y + l_1 z = \frac{\lambda_1 (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)}{2a}$$

$$h_2 x + k_2 y + l_2 z = \frac{\lambda_2 (h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}{2a}$$

$$h_3 x + k_3 y + l_3 z = \frac{\lambda_3 (h_3^2 + k_3^2 + l_3^2)}{2a}$$

On écrit ensuite, que ce point d'intersection est situé sur la sphère de référence d'équation $x^2 + y^2 + z^2 = 1$. On obtient ainsi le paramètre a en fonction des longueurs d'onde.

La précision de la méthode est limitée par :

- l'incertitude sur la longueur d'onde,
- la connaissance précise de la température,
- la définition sur le diagramme de l'intersection exacte.

Examinons successivement ces différentes causes d'erreurs.

1°), Longueur d'onde

Nous avons déjà vu que l'incertitude sur la longueur d'onde était irréductible et égale à :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_\lambda \simeq 1,3.10^{-6}$$

2°), Erreur sur la température

L'erreur est due à la variation de température possible de l'échantillon (0,1°C). Comme nous l'avons vu dans la méthode précédente, elle est égale à :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_t \simeq 2,2 \cdot 10^{-6}$$

3°), Définition de l'intersection fortuite exacte

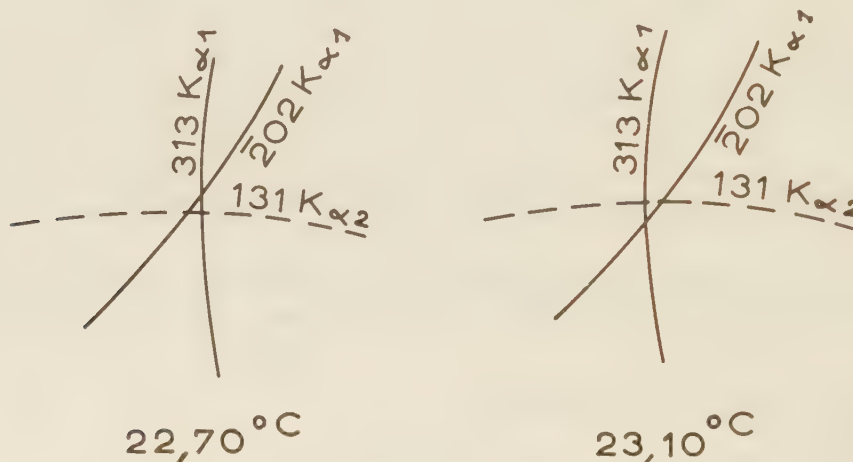
Il s'agit d'apprécier sur les agrandissements d'une série de clichés pris à des températures voisines, variant de 0,5°C, le déplacement d'une ligne par rapport à l'intersection des deux autres (Fig. 34). Cette appréciation du croisement des lignes de Kossel sur le diagramme dépend de la finesse des lignes, d'ailleurs limitée par la largeur naturelle des raies.

Pour ce faire nous disposons de plusieurs méthodes :

- Nous avons essayé de tracer l'intersection avec un isodensitracteur à quatre couleurs donnant point par point une image agrandie en fonction du noircissement du cliché. Mais le contraste des diagrammes est insuffisant pour obtenir de bons résultats.

- Nous obtenons une précision meilleure en agrandissant les intersections 17 fois sur un film transparent. Le tracé est ensuite exécuté sur un support de montage 24 x 30 cm (film triacétate gélatiné sur les deux faces).

- On peut aussi (et c'est la technique que nous avons le plus souvent utilisée), apprécier à la loupe binoculaire directement sur les diagrammes le déplacement des lignes.



- Figure 34 -

Schéma agrandi, du déplacement des lignes d'une intersection fortuite.

Echantillon Al-Cu 1% massique.

Sur les figures 34 et 35, nous voyons la ligne 313 à droite de l'intersection ($\bar{2}02$, 131) pour la température de 22,7°C, et à égale distance à gauche pour la température 23,1°C. Nous pouvons donc situer l'intersection exacte dans ce cas précis à la température de $22,9^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$, ce qui correspond sur le paramètre à une précision $a \simeq 7 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}$.

Soit : $\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{lecture}} = 1,6 \cdot 10^{-6}$

Avec cette méthode de LONSDALE généralisée nous pouvons établir une incertitude relative :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\text{Lonsdale}} = \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{\lambda} + \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_t + \left(\frac{\Delta a}{a}\right)_l$$

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_L = 1,3 \cdot 10^{-6} + 2,2 \cdot 10^{-6} + 1,6 \cdot 10^{-6}$$

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_L = 5,1 \cdot 10^{-6} \quad \text{soit } \Delta a_L \simeq 2 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$$



22,7°C Al-Cu 1% massique 23,1°C

- Figure 35 -

Effet de la température sur le déplacement des lignes

Il est bien évident que pour obtenir la meilleure précision, il faut choisir des lignes se déplaçant rapidement avec les variations de paramètre, d'où la nécessité d'utiliser des lignes de forts indices.

Par ailleurs, il est important de noter, que nous atteignons la limite de sensibilité des méthodes d'exploitation des diagrammes de Kossel.

En effet à l'intersection des lignes produites par une même longueur d'onde, les effets dynamiques créent un déplacement du maximum d'intensité de la ligne de plus fort indice (JAMES, 1963). Ce fait est bien mis en évidence à l'intersection obligatoire des lignes $K\alpha_1$, 115, $0\bar{2}2$, 133, où l'intersection ne se produit pas au maximum d'intensité de la ligne 115.

Ces effets dynamiques pourraient rendre incertaine la méthode de LONSDALE. Par contre la méthode de LONSDALE généralisée que nous proposons, présente l'avantage d'utiliser des lignes produites par les différentes longueurs d'onde $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$, ce qui minimise ou annule les effets dynamiques.

La méthode de LONSDALE généralisée, offre une amélioration des mesures de paramètre par la technique des diagrammes de Kossel. En effet, la variation obtenue

sur la valeur absolue du paramètre par cette méthode, est supérieure à celle obtenue pour une mesure relative de paramètre (variation avec la température) par la méthode de TIXIER et WACHE.

Toutefois, nous ne déterminons par la méthode de LONSDALE généralisée qu'une valeur de paramètre correspondant à une température imposée par la géométrie du diagramme.

4. Critères déterminant le choix des méthodes utilisées

Pour connaître la valeur du paramètre à une température quelconque, nous aurions pu, comme la plupart des auteurs, corriger le paramètre ainsi mesuré de la dilatation thermique en choisissant arbitrairement une valeur du coefficient de dilatation linéaire. Nous avons préféré le déterminer expérimentalement à partir de la pente de la courbe de variation du paramètre en fonction de la température.

Deux cas sont alors possibles :

1°), Au moins 2 intersections fortuites ont été repérées à des températures différentes

Une interpolation linéaire suffit pour déterminer le paramètre à une température quelconque, avec une précision égale à celle obtenue sur les intersections.

2°), Une seule intersection fortuite a été repérée

Dans ce cas, nous déterminons par la méthode de TIXIER et WACHE quelques valeurs de paramètre pour des températures variant entre 20 et 60°C et nous en déduisons la pente de la courbe des variations du paramètre en fonction de la température.

La valeur du paramètre à une température quelconque est donnée par la relation :

$$a_t = a_L + p (t - t_L)$$

où a_t est le paramètre à la température t

a_L est le paramètre à la température t_L déterminée par la méthode de LONSDALE généralisée

p est la pente de la courbe déterminée par la méthode de TIXIER et WACHE.

La précision obtenue est alors :

$$\Delta a_t = \Delta a_L + \Delta p (t - t_L) + p (\Delta t + \Delta L)$$

Δp est la déviation standard définie dans le calcul de la pente par la méthode des moindres carrés. L'erreur Δt_L est déjà comprise dans Δa_L et l'erreur Δt est nulle puisque l'on impose une température. D'où :

$$\Delta a_t = \Delta a_L + \Delta p (t - t_L)$$

Dans ce cas :

$$\left(\frac{\Delta a}{a}\right)_{LTW} \simeq 8.10^{-6}$$

Le tableau V résume les différentes possibilités de mesure de paramètre utilisées, ainsi que les précisions obtenues.

Tableau V

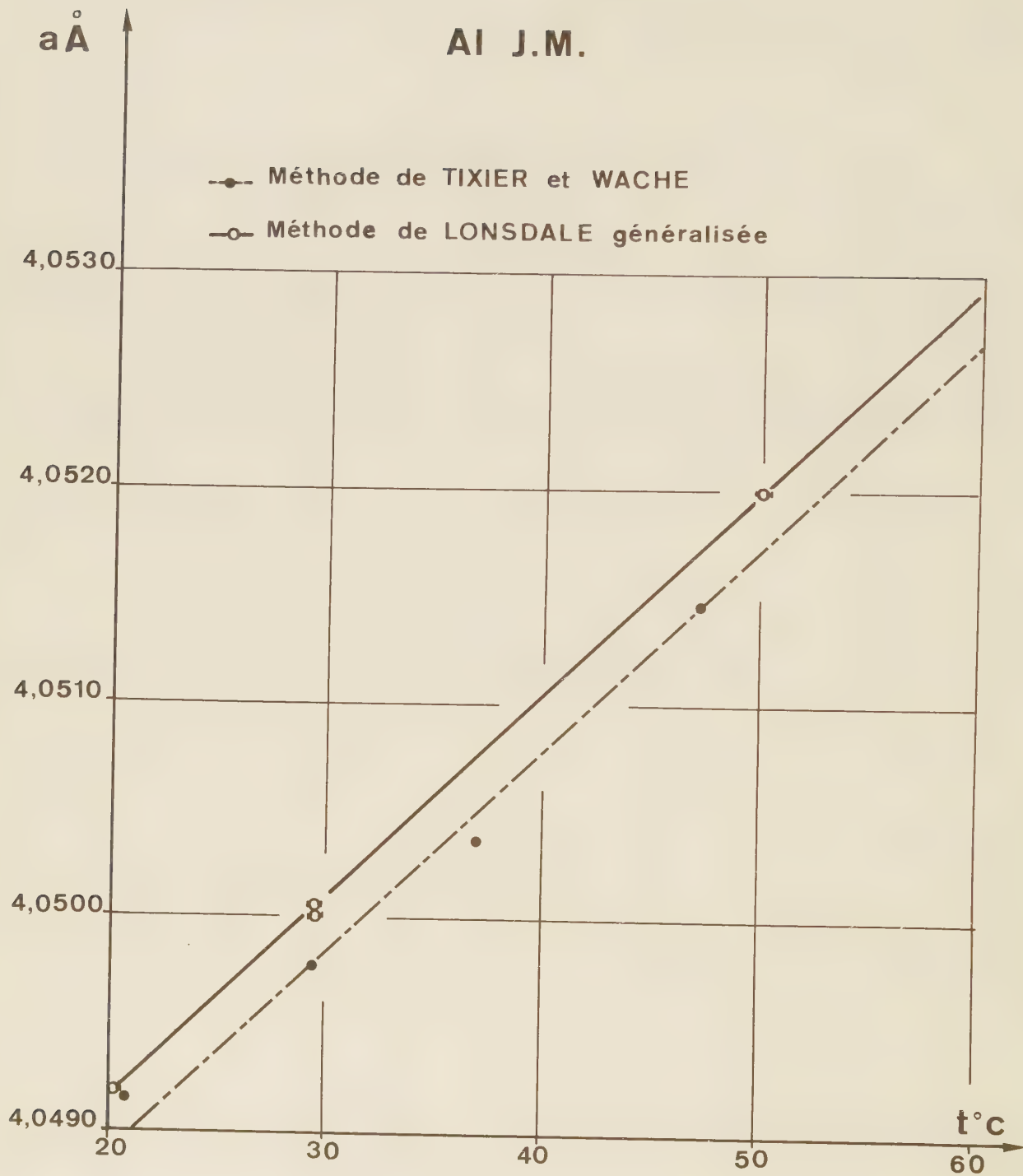
Critères déterminant le choix des méthodes utilisées.

Méthode utilisée	Mesure de a	Température	Précision Å
TIXIER et WACHE	absolue	quelconque	1.10^{-4}
TIXIER et WACHE	relative	quelconque	4.10^{-5}
LONSDALE généralisée	absolue	imposée	2.10^{-5}
LONSDALE généralisée+interpolation	absolue	quelconque	2.10^{-5}
LONSDALE généralisée+TIXIER WACHE	absolue	quelconque	$3,5.10^{-5}$

Tableau VI

Analyse des échantillons utilisés.

	Analyse	Total impur. ppm	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Zn	V
Rayon atomique Al = 1,43 Å (Å)			1,28	1,26	1,60	1,35	1,32	1,38	1,34
Al J.M.	CEA spectro.	~ 100	< 5	12	40	< 1	14	< 30	
Al Pechiney	CEA spectro. Pechiney	~ 110	50 50	12 10	< 6 < 10	1,5 < 5	12 10	< 30 < 10	
Al V 0,2%	CEA spectro. abs. at. pour V	~ 100	10	16	20	1	23	< 30	0,2% ± 0,01%
Al Cu 1%	Pechiney	~ 100	1%	40			15		
Al Vitry	Résistivité sur fil Ø 1 mm	~ 0,4	0,03	≤ 0,04	Ag ≤ 0,001	0,01	≤ 0,05	0,02	As ≤ 0,00001
Co ≤ 0,001	Cr 0,04	Ca 0,0005	Na ≤ 0,01	Ni ≤ 0,03	Sb ≤ 0,00005	Sc 0,1	Th ≤ 0,002	U ≤ 0,0001	W ≤ 0,0005



- Figure 36 -

Aluminium Johnson Matthey.

Variation du paramètre en fonction de la température.

Chapitre IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le but de cette étude est de mettre en évidence les effets de taille de quelques éléments de transition de la première série, dans des solutions solides d'aluminium à faible concentration en élément dissous.

Il était donc important, de connaître en premier lieu, l'effet de la présence d'impuretés parasites sur la valeur du paramètre dans la matrice d'aluminium pur, et ensuite d'étudier les alliages.

A. VARIATION DU PARAMETRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

C'est pourquoi, nous allons présenter maintenant, les résultats obtenus sur des échantillons d'aluminium de pureté différente, et sur des alliages Al-V et Al-Cu. Les analyses chimiques sont reportées dans le tableau VI.

Sur chacune des figures numérotées de 36 à 38 et 40 à 42, nous avons tracé la courbe donnant les valeurs du paramètre en fonction de la température obtenue par la méthode de TIXIER et WACHE, et celle déduite de la méthode de LONSDALE généralisée. Nous allons pour chacun de ces différents cas tenter d'expliquer, comment nous avons apprécié les intersections fortuites exactes suivant les diagrammes de Kossel obtenus à différentes températures.

1. Aluminium Johnson Matthey (Fig. 36)

Pour cet échantillon nous avons examiné les diagrammes utilisés pour les précédents essais de reproductibilité. Nous avons remarqué à 20°C une intersection des lignes :

$$\begin{array}{l|l} \bar{2}22 & K\alpha_1 \\ 1\bar{1}3 & \\ 220 & K\alpha_2 \end{array}$$

correspondant à une valeur de paramètre $a = 4,049184 \text{ \AA}$.

A la température de 29,5°C on peut situer les deux intersections suivantes :

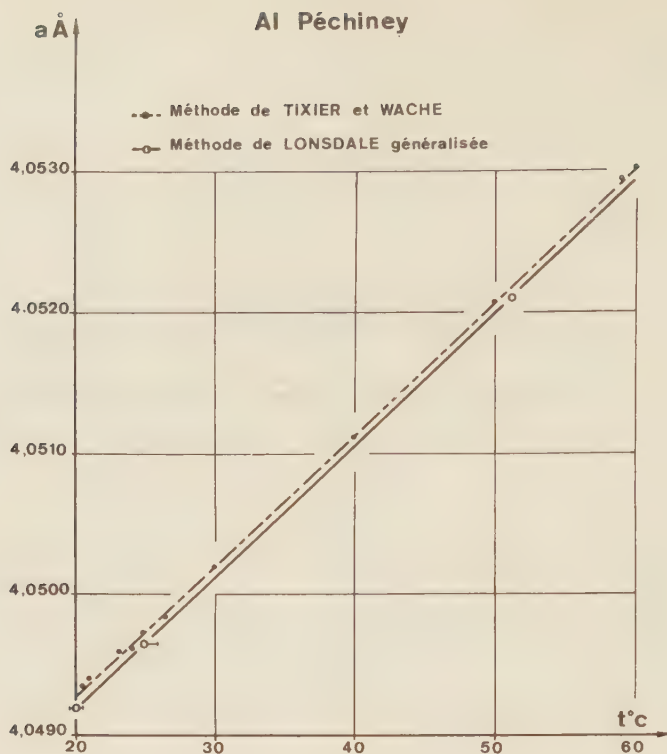
$$\begin{array}{l|l} 042 & K\alpha_1 \\ 220 & \\ 313 & K\alpha_2 \\ 1\bar{1}3 & \end{array}$$

et

$$\begin{array}{l|l} 220 & \\ 313 & K\alpha_1 \\ 1\bar{1}3 & \\ \bar{2}22 & K\alpha_2 \end{array}$$

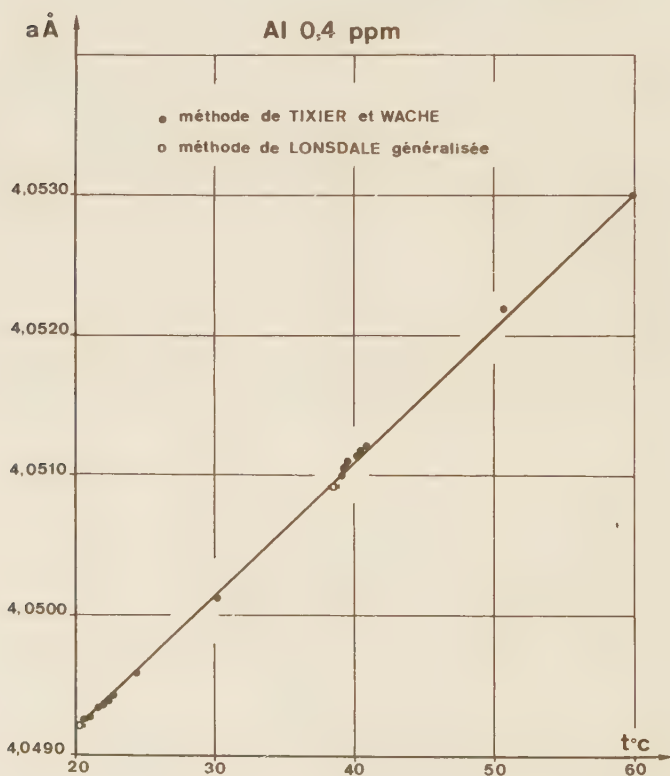
$$a = 4.050069 \text{ \AA}$$

$$a = 4.050028 \text{ \AA}$$



- Figure 37 -

Variation du paramètre en fonction de la température
pour un échantillon d'aluminium Pechiney.



- Figure 38 -

Variation du paramètre d'un aluminium à 0,4 ppm d'impuretés,
en fonction de la température.

La différence de paramètre entre ces deux intersections est $\Delta a \simeq 4.10^{-5} \text{ \AA}$. Mais comme nous situons l'intersection fortuite exacte plus près de la première valeur, nous prendrons $\Delta a \simeq 2.10^{-5} \text{ \AA}$ soit $\frac{\Delta a}{a} \simeq 2,5.10^{-6}$.

2. Aluminium Péchiney (Fig. 37)

Sur les diagrammes obtenus avec cet échantillon nous avons remarqué :

- l'intersection des lignes

131	K α_1
313	
$\bar{2}02$	K α_2

pour une température comprise entre 19,5°C et 20,5°C ce qui donne à 20°C
 $a = 4,049184 \text{ \AA} \pm 4.10^{-5} \text{ \AA}$

- et l'intersection des lignes

042	K α_1
$\bar{1}\bar{1}3$	K α_2
$1\bar{1}3$	K β_1

pour 24,8 < t°C < 26, mais plus près de 24,8°C.

Ce qui se traduit par $a = 4.049654 \text{ \AA} \pm 2,5.10^{-5} \text{ \AA}$

La précision est dans ce cas : $\frac{\Delta a}{a} \simeq 6.10^{-6}$.

3. Aluminium 0,4 ppm (Fig. 38)

Nous avons utilisé une méthode d'interpolation, pour repérer la température correspondant à une intersection fortuite exacte, car nous n'avions pas de clichés pris à des températures encadrant l'intersection fortuite exacte.

Nous avons mesuré la distance h entre une ligne et l'intersection des deux autres, sur une série de diagrammes, ce qui nous a permis de tracer les courbes de variation de cette distance en fonction de la température (Fig. 39) :

- La première pour le déplacement de la ligne 220 K α_2 sur l'intersection des lignes $\bar{2}22 \text{ K}\alpha_1$, $1\bar{1}3 \text{ K}\alpha_1$, l'intersection fortuite se trouve à 19,9°C pour une valeur $a = 4.049184 \text{ \AA}$.

- La deuxième pour le déplacement de la ligne $\bar{1}\bar{1}3 \text{ K}\alpha_1$ sur l'intersection des lignes $\bar{1}33 \text{ K}\alpha_1$, $311 \text{ K}\alpha_1$, l'intersection fortuite se situe à 38,5°C pour une valeur $a = 4.050926 \text{ \AA}$.

Dans ce cas la précision est de $\pm 3.10^{-5} \text{ \AA}$. Soit $\frac{\Delta a}{a} \simeq 7,5.10^{-6}$.

4. Aluminium vanadium à 0,2% en poids (Fig. 40)

Cette figure illustre parfaitement la limite de précision de la méthode TIXIER et WACHE. En effet, en utilisant deux séries d'intersections sur le même cliché, nous obtenons deux droites parallèles distantes de $\Delta a = 0,000125 \text{ \AA}$.

Cet exemple montre l'utilité de la méthode de LONSDALE généralisée, qui dans ce cas précis situe la valeur absolue du paramètre entre les deux droites.

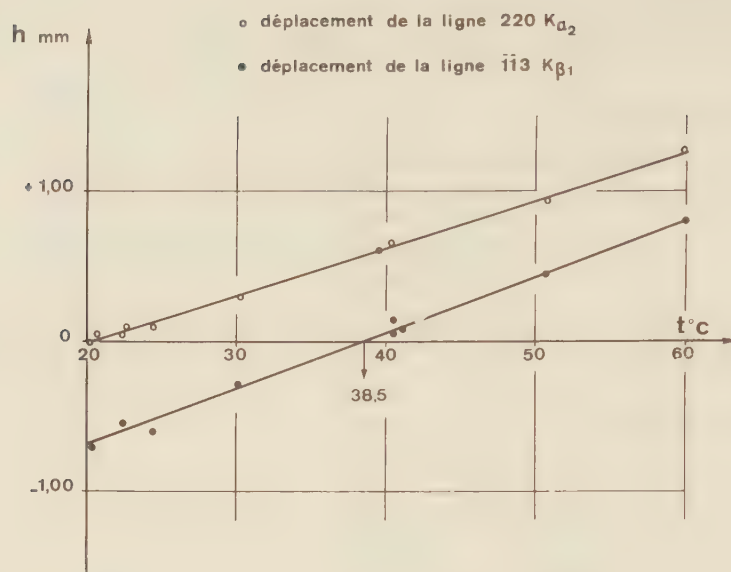
La température où l'intersection fortuite utilisée est exacte se place entre 25,5°C et 26°C lignes

313	K α_1
131	
$\bar{2}02$	K α_2

La valeur du paramètre est $a = 4.049184 \text{ \AA} \pm 2,5.10^{-5} \text{ \AA}$

Soit : $\frac{\Delta a}{a} \simeq 5.10^{-6}$.

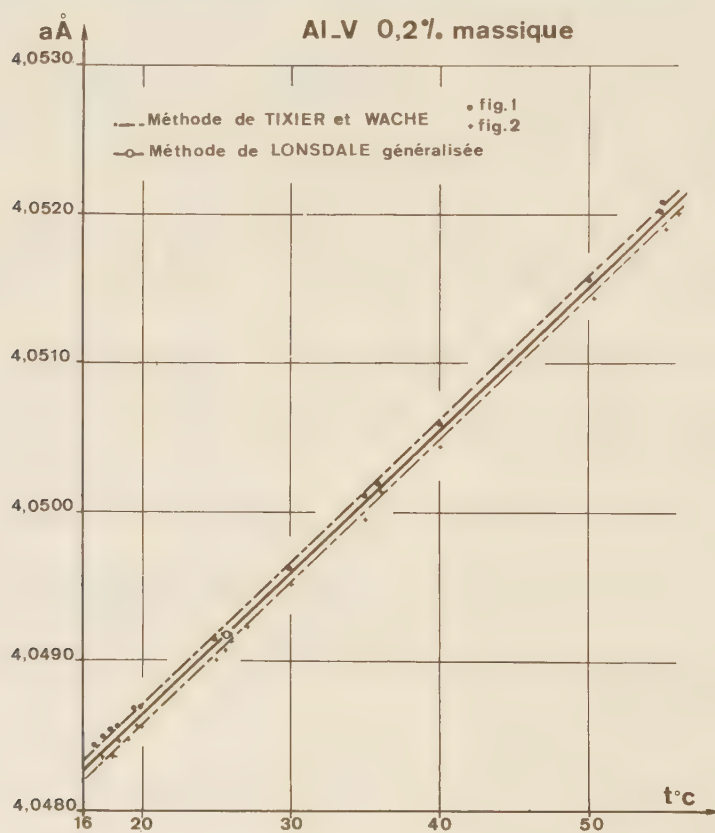
Al 0,4 ppm



- Figure 39 -

Méthode d'interpolation linéaire.

Courbes de variation de la distance h entre une ligne et l'intersection de deux autres, en fonction de la température.



- Figure 40 -

Al-V 0,2% massique.

Variation du paramètre en fonction de la température.

5. Aluminium Vanadium à 0,1% en poids (Fig. 41)

Pour cet alliage nous avons repéré, une intersection des lignes :

$$\begin{array}{c} - \\ \begin{array}{c|c} \begin{array}{c} \bar{2}22 \\ 1\bar{1}3 \\ 220 \end{array} & \begin{array}{c} K\alpha_1 \\ \\ K\alpha_2 \end{array} \end{array} \end{array}$$

pour une température comprise entre 22°C et 22,6°C donnant $a = 4.049184 \text{ \AA}$.

- très près de 27,4°C pour les lignes

$$\begin{array}{c|c} \begin{array}{c} 220 \\ \bar{2}22 \\ 042 \\ 1\bar{1}3 \end{array} & \begin{array}{c} \\ K\alpha_1 \\ \\ K\alpha_2 \end{array} \end{array}$$

la valeur du paramètre est pour cette intersection $a = 4.049652 \text{ \AA} \pm 2.10^{-5} \text{ \AA}$.

Soit : $\frac{\Delta a}{a} \simeq 5.10^{-6}$.

6. Aluminium cuivre à 1% en poids (Fig. 42)

C'est un cas de figure intéressant car nous pouvons nettement repérer la position de la ligne 131 $K\alpha_2$ à égale distance des températures 22,7°C et 23,1°C et de part et d'autre de l'intersection des lignes

$$\begin{array}{c|c} \begin{array}{c} 202 \\ 313 \\ 131 \end{array} & \begin{array}{c} K\alpha_1 \\ \\ K\alpha_2 \end{array} \end{array} \quad (\text{Fig. 34 et 35})$$

L'intersection exacte à 22,9°C $\pm 0,1^\circ\text{C}$ ce qui se traduit par $a = 4,047464 \text{ \AA} \pm 1.10^{-5} \text{ \AA}$ d'où $\frac{\Delta a}{a} = 2,5.10^{-6}$.

La précision, meilleure sur ces clichés, vient de l'encadrement plus serré des températures et du déplacement rapide des lignes.

-:-:-:-:-:-:-

Pour les différents échantillons, les courbes de variation du paramètre en fonction de la température sont reportées sur la figure 43.

A partir de la pente de ces droites, on détermine le coefficient de dilatation linéaire. Les résultats sont consignés dans le tableau VII. On peut remarquer que le coefficient de dilatation linéaire décroît avec l'augmentation de la pureté de l'échantillon.

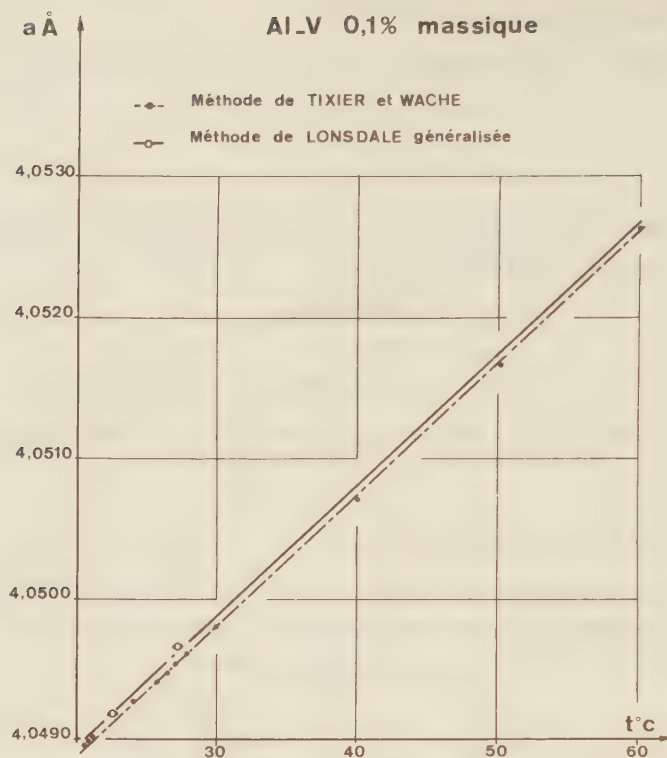
Le tableau VII donne les éléments utiles au calcul du paramètre à une température quelconque.

B. VARIATION DU PARAMETRE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION

Dans les figures 44, 45 et les tableaux VIII, IX, nous associons nos résultats à ceux de différents auteurs donnant des valeurs du paramètre pour quelques concentrations des alliages Al-V et Al-Cu.

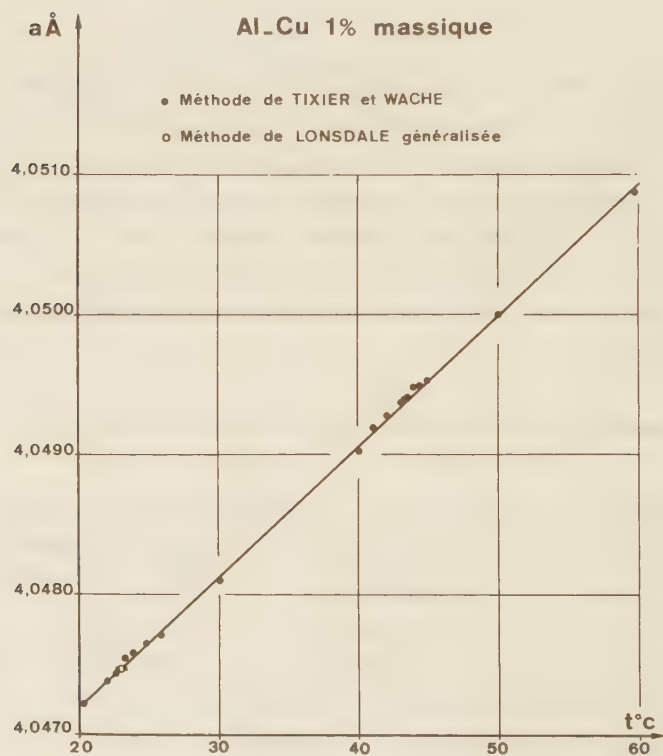
La figure 46 relative au système Al-Cu montre les variations du paramètre en fonction de la concentration à une échelle plus dilatée que celle de la figure 45.

L'examen de l'ensemble montre que nos résultats concordent avec ceux précédemment établis, et que les précisions obtenues sur ces alliages sont supérieures à toutes celles obtenues par les autres méthodes.



- Figure 41 -

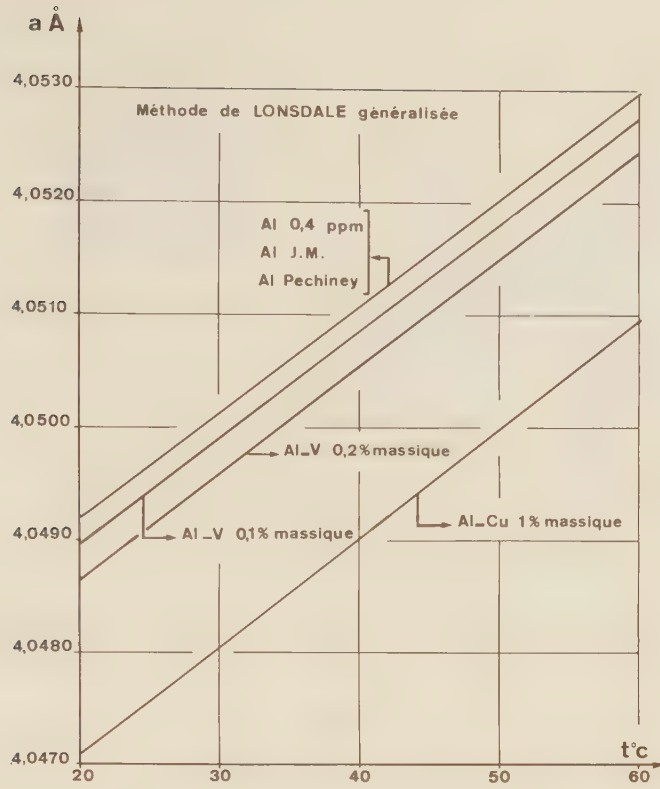
Variation du paramètre en fonction de la température
pour un échantillon Al-V 0,1% massique.



- Figure 42 -

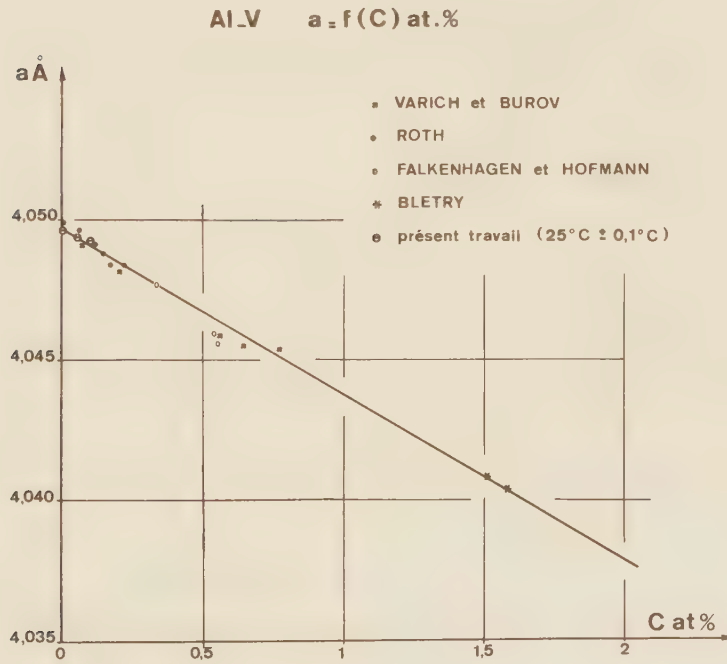
Al-Cu 1% massique.

Variation du paramètre en fonction de la température.



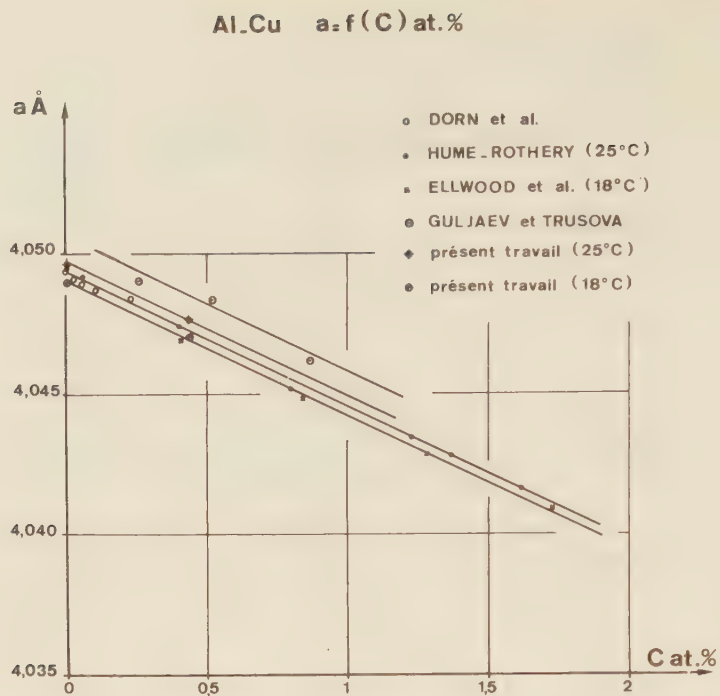
- Figure 43 -

Courbes de variations du paramètre en fonction de la température pour les différents échantillons.



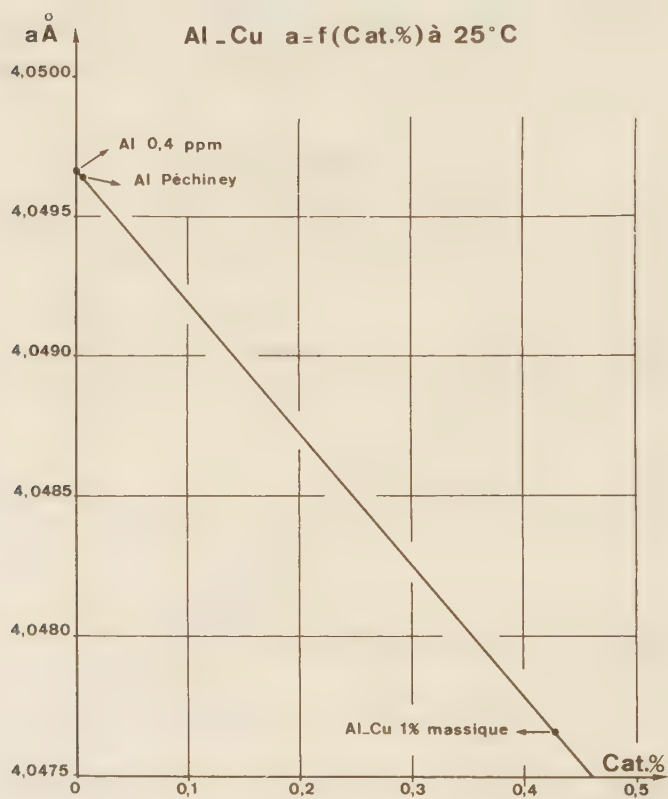
- Figure 44 -

Variation du paramètre en fonction de la concentration.
Cas des alliages aluminium-vanadium.



- Figure 45 -

Variation du paramètre en fonction de la concentration.
Cas des alliages aluminium-cuivre.



- Figure 46 -

Variation du paramètre en fonction de la concentration.
Résultats obtenus dans le présent travail sur l'aluminium-cuivre.

Tableau VII

	Al J.M.	Al Péch.	Al 0,4ppm	Al-V 0,2%	Al-V 0,1%	Al-Cu 1%
Pente $p \times 10^{-5}$	9,385	9,380	9,388	9,454	9,480	9,494
Erreur sur $p \times 10^{-7}$	5,4	7,9	13,5	5,2	8,4	1,7
Coef. de dil. linéaire $\alpha \times 10^{-4}$	0,2320	0,2319	0,2322	0,2336	0,2329	0,2347
a_L pour $t^\circ\text{C}$ de l'inter- section exacte ($\text{\AA}$)	$t_L = 20^\circ\text{C}$ 4,049184 $t_L = 29,5^\circ\text{C}$ 4,050069	$t_L = 20^\circ\text{C}$ 4,049184 $t_L = 25^\circ\text{C}$ 4,049654	$t_L = 19,9^\circ\text{C}$ 4,049184 $t_L = 38,5^\circ\text{C}$ 4,050926	$t_L = 25,7^\circ\text{C}$ 4,049184	$t_L = 22,3^\circ\text{C}$ 4,049184 $t_L = 27,2^\circ\text{C}$ 4,049652	$t_L = 22,8^\circ\text{C}$ 4,047464
a_t à 25°C ($\text{\AA}$)	4,04965	4,04965	4,04966	4,04912	4,04935	4,04767
$a_{t25} = a_L + p (t - t_L)$	$\pm 2 \cdot 10^{-5} \text{\AA}$	$\pm 2 \cdot 10^{-5} \text{\AA}$	$\pm 3 \cdot 10^{-5} \text{\AA}$	$\pm 2,5 \cdot 10^{-5} \text{\AA}$	$\pm 2 \cdot 10^{-5} \text{\AA}$	$\pm 2 \cdot 10^{-5} \text{\AA}$

Tableau VIII

Al - V

Auteurs et méthodes	t °C	C (p _d %)	C (at %)	a _{KX}	a(Å)	Δ a (Å)	
ROTH (1940) caméra en réflexion		0	0	4,0418	4,0499	± 0,0001	
		0,11	0,058	4,0415	4,0496		
		0,21	0,111	4,0410	4,0491		
		0,27	0,143	4,0407	4,0488		
		0,32	0,170	4,0403	4,0484		
		0,41	0,217	4,0403	4,0484		
FALKENHAGEN et HOFMAN (1952) Rayons X en retour λ Cu Kα ₁ = 1,5374 kX			0,34	4,0397	4,0477	± 0,0003 erreur es- timée	
			0,54	4,0379	4,0459 ₇		
			0,55	4,0375	4,0455 ₇		
			valeurs lues sur la courbe				
VARICH et al. (1962) Diffraction X Trempe ultra-rapide			0,13	0,069	4,0410	4,0491	
			0,38	0,202	4,0401	4,0482	
			0,46	0,244	4,0395	4,0475	
			0,54	0,287	4,0390	4,0470	
			1,04	0,555	4,0379	4,0459	
			1,20	0,643	4,0375	4,0455	
			1,45	0,77	4,0375	4,0455	
			valeurs lues sur la courbe				
BLETRY (1968) Chambre à focalisation			1,52	4,0328	4,0408	± 0,0007	
			1,63	4,0322	4,0403		
			valeurs lues sur la courbe				
Présent travail (1972) Diagrammes de Kossel λ Cu Kα ₁ = 1.540562 Å	25	0	0		4,04966	± 0,00002	
	± 0,1	0,1	0,055		4,04935		
		0,2	0,106		4,04912		

Tableau IX

Al - Cu

Auteurs et méthodes	t°C	C (p _d %)	C (at %)	a K _x	a (Å)	Δ a (Å)
AXON et HUME ROTHERY (1948) Echt. de poudre Chambre Debye- Scherrer extrapolation de Nelson et Riley	25	0 0,11 0,93 1,82 2,88 3,12 3,71	0 0,06 0,40 0,80 1,23 1,37 1,42	4,04134 4,04117 4,03940 4,03721 4,03539 4,03478 4,03355	4,04942 4,04925 4,04748 4,04528 4,04356 4,04285 4,04162	± 0,00006 donné pour Al
valeurs moyennes						
Al 99,9945% Coef. dil. linéaire α = 0,231.10 ⁻⁴ non différent pour les alliages						
ELLWOOD et SILCOCK (1948) méthode Van Arkel ext. Bridley et Jay	18 ± 0,5	0 0,95 1,95 2,98 3,96 4,97	0 0,41 0,84 1,28 1,73 2,17	4,0409 4,0390 4,0368 4,0349 4,0328 4,0306	4,0490 4,0470 4,0449 4,0429 4,0409 4,0386	± 0,0003 erreur es- timée
valeurs lues sur la courbe						
GULJAEV et TRUSOVA (1950)			0,26 0,52 0,87	4,0410 4,0403 4,0381	4,0491 4,0484 4,0462	
DORN et al. (1950) Echt. de poudre chambre à focalisa- tion symétrique	25 ± 0,5		0 0,029 0,054 0,101 0,233	4,04126 4,04110 4,04087 4,04069 4,04038	4,04934 4,04918 4,04895 4,04877 4,04846	pas d'indi- cations d'erreurs
Présent travail (1972) diagrammes de Kossel λ Cu Kα ₁ = 1,540562	25 ± 0,1	0 50 ppm 1%	0 0,427		4,04966 4,04965 4,04767	± 0,00002

Chapitre V

APPLICATION A L'EFFET DE TAILLE

A. EFFET DE TAILLE

L'introduction d'un atome de transition dans une matrice d'aluminium perturbe fortement la structure électronique de celle-ci. Les électrons de conduction de la matrice réagissent à la présence de cet atome étranger en formant un écran autour de celui-ci, de façon à annuler son effet perturbateur à grande distance. Il apparaît ainsi des oscillations de densité électronique au voisinage de l'impureté. Il en résulte également en chaque point un potentiel $V(r)$ et un champ électrique $E(r)$. Sous l'effet de ce champ électrique, les atomes voisins se réarrangent autour de l'impureté.

Pour une concentration C en impuretés, l'ensemble des relaxations donne naissance à une variation moyenne du paramètre cristallin. Pour de faibles concentrations, on montre dans le cadre d'une approximation élastique (BLANDIN et DEPLANTE, 1962) (DEPLANTE, 1963), que la variation relative du paramètre a par unité de concentration est :

$$\frac{da}{a dC} = \frac{\chi}{9 \Omega} n Z_e R_o E(R_o)$$

où χ est la compressibilité de la matrice

Ω le volume atomique de la matrice = $\frac{4}{3} \pi r^3$ avec r , rayon atomique de la matrice

n le nombre de premiers voisins = 12 pour cfc (Al)

Z_e la charge de l'ion de la matrice = 3 e pour Al

R_o la distance des premiers voisins.

D'après ce calcul, les effets de taille dépendent donc essentiellement du champ électrique créé par l'impureté aux sites des premiers voisins.

Dans le calcul théorique DEPLANTE suppose tout d'abord que les électrons de conduction de l'aluminium pur peuvent être traités comme des électrons libres de répartition spatiale uniforme et que la perturbation possède la symétrie sphérique.

Chaque ion de la matrice d'aluminium voisin de l'impureté est soumis à une force $F(r) = Z_e E(r)$ si Z_e est sa charge. Il en résulte la contraction ou la dilatation du réseau.

Les principales approximations du calcul consistent :

- à supposer que la forme asymptotique du champ électrique perturbateur est valable à la distance R_0 des premiers voisins,
- à négliger totalement l'action de ce champ sur les autres voisins.

On suppose alors que la solution solide est idéale (c'est-à-dire que les différents atomes d'impureté sont répartis au hasard sur les noeuds du réseau de l'aluminium).

DEPLANTE (1965) a ainsi calculé les effets de taille résultant de la dissolution d'une impureté de transition dans une matrice d'aluminium. Malheureusement, la faible solubilité de ces éléments dans l'aluminium interdisait jusqu'alors une vérification expérimentale sûre des prévisions théoriques.

Pour palier cette difficulté, BLETRY (1970) a utilisé la technique des trempes ultra rapides pour préparer des solutions solides sursaturées. Le principe consiste à écraser une goutte d'alliage liquide entre deux parois froides. On obtient alors des lamelles de quelques mm^2 , dont l'épaisseur varie entre 4 et 10 microns. Les concentrations atomiques dissoutes atteignent quelques pour cent bien que la solubilité naturelle des éléments de transition n'excède pas 0,01% (0,2% pour le vanadium).

D'un autre côté KIRIN et al. (1969) en étudiant la variation du paramètre de l'aluminium, sous l'influence de la trempe ultra-rapide à partir de l'état liquide, montrent que la valeur du paramètre est grandement influencée par l'épaisseur de la goutte de métal (diminution du paramètre de 0,012% à 0,062%). Après un recuit de 30 minutes à 350°C, la maille retourne à la valeur de l'aluminium pur recristallisé.

En mesurant aussi le paramètre de l'aluminium fondu dans le creuset d'alumine, mais non trempé, les auteurs trouvent la valeur du paramètre de l'aluminium pur recristallisé, mais pas de trace d'une autre phase.

Ils en concluent que la différence de valeur du paramètre entre l'aluminium trempé et non trempé, n'est pas provoquée par des impuretés mises en solution dans le métal durant la fusion, mais est due, à une sursaturation de lacunes retenues par la trempe rapide, comme l'ont observé au microscope électronique, THOMAS et WILLENS (1964) dans leur étude sur la trempe des lacunes à partir de l'état liquide.

B. RESULTATS

Pour éviter une contestation possible de l'effet de la trempe, il était donc intéressant de mesurer l'effet de taille dû aux impuretés de transition dans l'aluminium, à partir d'alliages faiblement alliés dont la concentration provient de la solubilité naturelle.

De la variation du paramètre en fonction de la concentration obtenue au chapitre précédent, nous pouvons tirer le facteur de taille $\eta = \frac{d}{a} \frac{a}{d} \frac{a}{C}$ pour les alliages Al-V et Al-Cu

$$\frac{d}{a} \frac{a}{d} \frac{a}{C} (\text{Al-V}) \simeq - 0,124$$

$$\frac{d}{a} \frac{a}{d} \frac{a}{C} (\text{Al-Cu}) \simeq - 0,109$$

Evaluons l'erreur commise sur le facteur de taille :

On a : $\eta = \frac{d}{a} \frac{a}{d} \frac{a}{C}$

d'où : $\frac{\Delta \eta}{\eta} = \frac{\Delta d}{d} \frac{a}{a} + \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta d}{d} \frac{C}{C}$

Les erreurs sur d et sur a , importantes pour la détermination de faibles variations du paramètre, sont négligeables dans le calcul du facteur de taille devant l'erreur sur la concentration :

d'où : $\frac{\Delta \eta}{\eta} = \frac{\Delta C}{C} = \frac{50 \text{ ppm}}{1000 \text{ ppm}} = 0,05$ soit 5%.

Dans le tableau X et sur la figure 47, nos résultats sont comparés aux résultats expérimentaux de BLETRY et aux résultats théoriques de DEPLANTE.

Tableau X

Impureté dans Al	V	Cu
$\frac{d}{a} \frac{a}{d} \frac{a}{C}$ DEPLANTE calculé	- 0,796	
$\frac{d}{a} \frac{a}{d} \frac{a}{C}$ BLETRY exp.	- 0,143 $\pm$ 0,015	- 0,120
$\frac{d}{a} \frac{a}{d} \frac{a}{C}$ présent travail exp.	- 0,124 $\pm$ 0,006	- 0,109 $\pm$ 0,005

Nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux de BLETRY, ce qui indique que celui-ci a bien mesuré des variations de paramètre dues à la concentration, et non à une sursaturation de lacunes, comme semblaient le penser KIRIN et al.

C. DISCUSSION

Le désaccord entre les valeurs calculées par DEPLANTE et les valeurs expérimentales pourrait avoir plusieurs origines :

1. Des erreurs expérimentales : L'accord de nos résultats avec ceux de BLETRY montrent que les erreurs expérimentales ne peuvent expliquer une telle différence. Il reste la qualité des alliages.

a), Pureté de l'aluminium

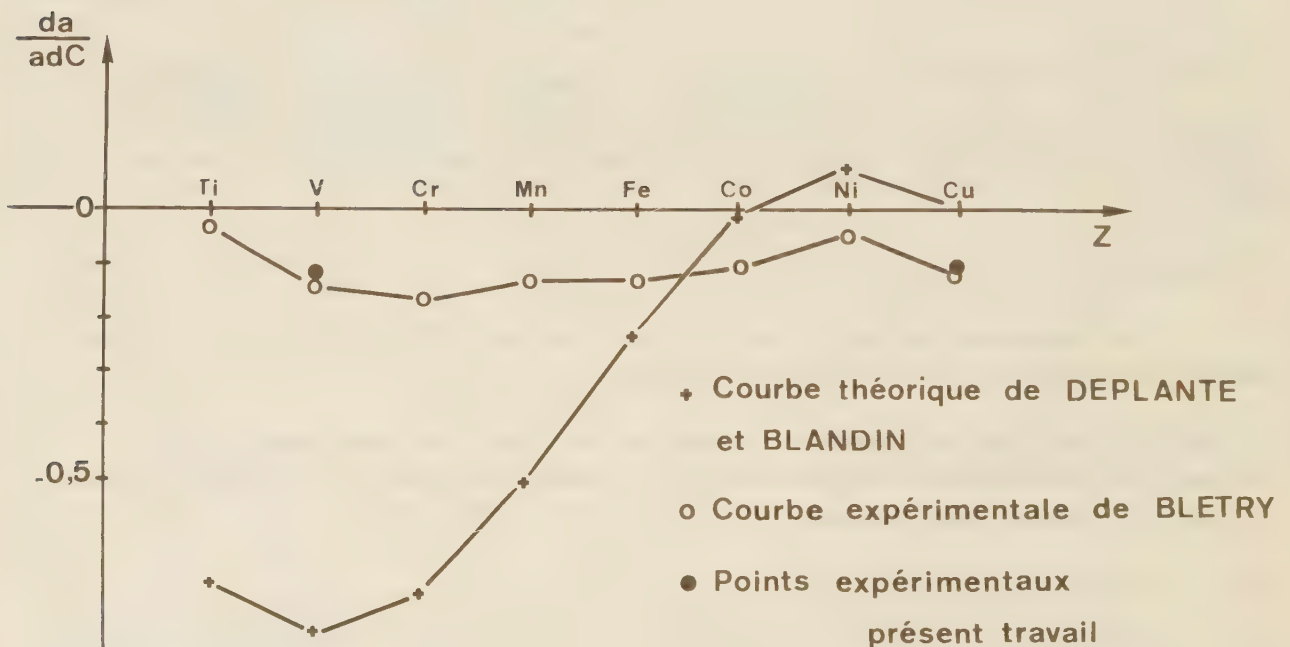
Nous avons travaillé sur de l'Al à 0,4 ppm d'impuretés parasites et nous avons obtenu sensiblement les mêmes valeurs de paramètre et de coefficient de dilatation linéaire sur des échantillons d'Al contenant 100 ppm d'impuretés. L'erreur commise en utilisant de l'aluminium commercial est négligeable, puisque la variation du paramètre en fonction de la concentration entre les différents échantillons d'Al est : $\Delta a \simeq 1.10^{-5} \text{ Å}$ alors qu'elle atteint 2.10^{-3} Å pour l'Al-Cu 1% et 3.10^{-4} Å pour l'Al-V 0,1%.

b), Regroupement d'atomes

Dans le calcul théorique, on suppose une solution solide idéale où les atomes de l'élément de transition sont répartis d'une façon aléatoire aux noeuds du réseau de l'aluminium. Or la faible solubilité des métaux de transition dans l'aluminium autoriserait à supposer que les impuretés considérées se regroupent en formant des amas. Nous avons vérifié l'homogénéité de nos échantillons au microanalyseur à sonde électronique et l'examen au microscope électronique n'a pas révélé la présence de précipités (Fig. 48). Les points noirs observés sur la photographie "hors contraste" ne sont pas des précipités, mais des défauts de polissage en surface, comme l'a vérifié l'examen stéréoscopique.

2. Des approximations du calcul : Le modèle de DEPLANTE (1962) surestime quelque peu l'énergie élastique et néglige l'influence des défauts sur les ions autres que proches voisins.

En négligeant les forces électrostatiques dues à l'impureté sur les atomes se trouvant sur des couches autres que celle des premiers voisins, le facteur de taille peut sans doute être modifié. En effet dans le cas où la relaxation de ces couches se fait alternativement par rapport à l'atome d'impureté, et comme son amplitude décroît avec la distance, la variation du paramètre pourrait être plus faible que celle prévue par DEPLANTE.



- Figure 47 -

Comparaison des valeurs expérimentales et théoriques de $\frac{da}{adC}$.

PHOTOGRAPHIES AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

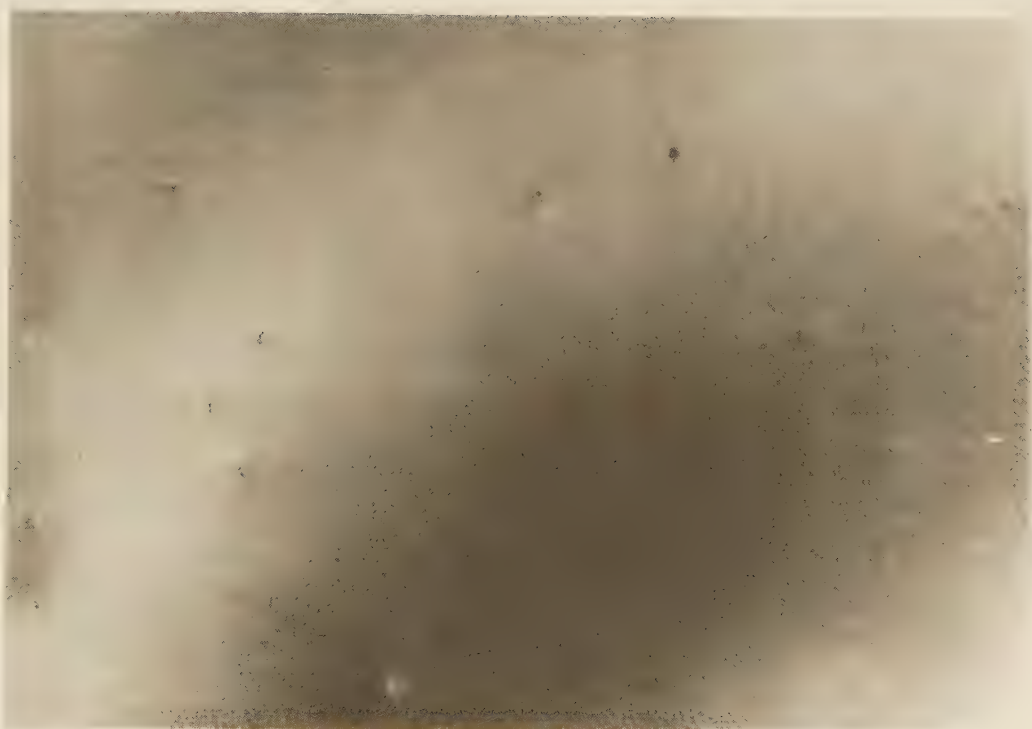
Al V 0,2% en poids



n° 2174

hors contraste

n° 2175



même plage avec contraste

X 25 000

Plan en diffraction de Bragg ($g = 200$)

CONCLUSION

Afin de déterminer de faibles variations du paramètre cristallin, nous avons mis au point une technique expérimentale basée sur l'exploitation des diagrammes en faisceau X divergent, obtenus au moyen d'un microanalyseur à sonde électronique.

Nous avons ainsi déterminé des variations du paramètre avec une précision relative $\frac{\Delta a}{a} \simeq \pm 5.10^{-6}$, égale ou supérieure à celle obtenue par d'autres auteurs sur l'aluminium et certains alliages.

La précision exigée, nous a obligés à réaliser un système de régulation, stabilisant la température de l'échantillon à $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, évitant ainsi une variation du paramètre supérieure à $1.10^{-5} \text{ \AA}$.

Pour interpréter les diagrammes, nous avons :

- utilisé la méthode de TIXIER et WACHE pour tracer les courbes de variations relatives du paramètre en fonction de la température et définir la pente,
- généralisé la méthode de LONSDALE pour déterminer les valeurs absolues du paramètre. Cette méthode supprime les causes d'erreurs dues aux mesures sur le film et à la précision du montage.

L'utilisation conjointe de ces deux méthodes nous a permis de représenter les courbes de la variation du paramètre en fonction de la température pour des échantillons d'aluminium de pureté différente et des alliages d'aluminium.

Nous avons pu ainsi déterminer les variations du paramètre en fonction de la concentration, pour des échantillons d'Al-V et d'Al-Cu faiblement alliés, et les comparer aux résultats connus.

Nous avons constaté que nos résultats expérimentaux confirmaient ceux de BLETRY et non les valeurs calculées de DEPLANTE.

Il serait sans doute nécessaire de revoir notamment dans le modèle théorique de DEPLANTE l'approximation négligeant l'influence des ions autres que les premiers voisins.

BIBLIOGRAPHIE

- AXON H.J., PHIL D., HUME-ROTHERY W., (1948), Proc. Roy. Soc. A 193, 1.
- BEARDEN J.A., (1964), X-Ray Wavelengths, USAEC report NYO. 10586,
Johns Hopkins University.
- BEARDEN J.A., (1967), X-Ray Wavelengths, Rev. of Mod. Phys. Vol 39, 1, p. 78.
- BERGEN H. VAN, (1941), Ann. Phys. Loz. (V) 39, 553.
- BEVIS M., FEARON E.D., ROWLANDS P.C., (1970), Phys. Stat. Sol. (a), 1, 653.
- BLANDIN A., DEPLANTE J.L. (1962), J. Phys. Rad., 23, 609.
- BLANDIN A., FRIEDEL J., (1959), J. Phys. Rad., 20, 160.
- BLETRY J., (1970), J. Phys. Chem. Solids, 31, 1263-1272.
- BOND W.L., (1960), Acta Cryst., 13, 814.
- CASTAING R., (1952), Public. ONERA n° 55.
- CAUCHOIS Y., HULUBEI H., (1947), Longueurs d'onde des émissions X, Hermann, Paris.
- DEPLANTE J.L., (1969), Thèse CNRS n° A-0-3496.
- DEPLANTE J.L., BLANDIN A., (1965), J. Phys. Chem. Solids, 26-2, 381.
- DEPLANTE J.L., (1963), Thèse 3ème Cycle, Orsay.
- DEPLANTE J.L., (1962), J. Phys. Rad., 23, 609.
- DIXMIER J., GUINIER A., (1967), Mem. Scient. Rev. Metall., 1, 53.

- DORN J.E., PIETROKOWSKY P., TIELZ T.E., (1950), Trans. AIME, Vol 188,
Journal of Métales 933.
- DOWEZ P., WILLENS R.H., (1963), Trans. Métall. Soc. AIME, 227-362.
- ELLWOOD E.C., SILCOCK J.M., (1948), J. Inst. Met., 74, 457.
- FALKENHAGEN G., HOFFMANN W., Z. Metallkunde, 43, 1952, 69-81.
- GRUBER E.E., BLACK R.E., (1970), J. Appl. Cryst., 3, 354.
- G'SELL C., (1971), Thèse NANCY.
- GULJAEV, TRUSOVA, (1950), Z Tekh Fiz, 555 R, 20, 66.
- HANNEMAN R.E., OGILVIE R.E., MODRZEJEWSKI A., (1962), J. Appl. Phys., 33, 1429.
- HARRIS N., KIRKHAM A.J., (1971), J. Appl. Cryst., 4, 232.
- HART M., (1969), Proc. Roy. Soc., A. 309, 281-296.
- HEISE B.H., (1962), J. Appl. Phys., Vol. 33, p. 938.
- ISHERWOOD B.S., WALLACE C.A., (1970), J. Appl. Cryst., 3, 66.
- JAMES R.W., (1963), Solid State Phys., 15, 55.
- KIRIN A., TONEJC A., BONIFACIE A., (1969), Scripta Metallurgica, Vol. 3, p. 943.
- LONSDALE K., (1947), Phil. Trans., A 240, 219.
- LUTTS A., GIELEN P., (1971), J. Appl. Cryst., 4, 242.
- MAC KAY K.J.H., (1966), Proc. IV Congrès X-Ray optics and Microanalysis, 554,
Hermann, Paris.
- MAURICE F., SEGUIN R., TIXIER R., (1971), VIème Congrès International sur l'optique
des Rayons X et la microanalyse. OSAKA.
- NIX F.C., MAC NAIR, (1941), Phys. Rev., 60, 597.
- PETERS E.T., OGILVIE R.E., (1965), Trans. AIME, 233, p. 89.
- ROTH A., (1940), Metallkunde, p. 356.
- RYDER P.L., HALBIG H., PITTSCH W., (1967), Mikrochimica Acta, Suppl. II, p. 123.

- RYDER P.L., HALBIG H., PITSCH W., (1968), Mikrochimica Acta, Suppl. II, p. 201.
- SAGEL K. (1959), Tabellen zur Röntgen émissions, Springer Verlag, Berlin.
- SCHWARTZENBERGER D.R., (1959), Phil. Mag., 47, 1242.
- SEGUIN R., (1971), D.E.S. NANCY
- SMAKULA A., KALNAJS J., (1955), Phys. Rev., 99, 6, p. 1737.
- STRAUMANIS M.E., (1949), J. Appl. Phys., 20, 8, p. 726.
- STRAUMANIS M.E., (1959), J. Appl. Phys., 30, 12, p. 1965.
- STRAUMANIS M.E., (1960), Acta Cryst., 13, 818.
- TIXIER R., WACHE C., (1970), J. Appl. Cryst., 3, 466.
- THOMAS G., WILLENS R.H., (1964), Acta Met., 12, 191.
- VARICH N.I., BUROV L.M., KOLESHICHENKO K. Ye., MAKSIMENKO A.P., (1963), Fiz. Métal Métalloved, 15, n° 2, 292-295.
- WALDER V., BURKE J., (1971), J. Appl. Cryst., 4, 337.
- WILSON J.C., (1950), J. Sci. Inst., 27, 321.
- YAKOWITZ H., (1966), J. Appl. Phys., Vol. 37, n° 12, 4455.

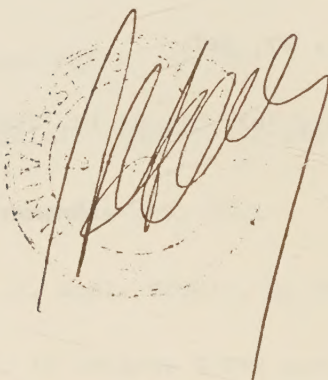
Manuscrit reçu le 20 septembre 1973

Vu et approuvé
et permis d'imprimer

NANCY, le 27 février 1973

Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I

J.R. HELLUY

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'J.R. Helluy', is written over a faint, circular official stamp. The signature is fluid and extends downwards with a long vertical stroke.

